COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 22 JUIN 1896,

PRÉSIDENCE DE M. A. CORNU.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRODYNAMIQUE. — *Expression du frottement extérieur dans l'écoulement tumultueux d'un fluide;* par M. J. **Boussinesq**.

« I. A la surface limite du fluide (¹), les trois composantes, suivant les axes, de la pression moyenne locale de celui-ci sur sa couche superficielle, exprimées par les formules habituelles en fonction linéaire des N, T, égaleront les composantes contraires de l'action du milieu extérieur sur la même couche.

» Quand le milieu extérieur est une paroi fixe, l'ignorance où l'on est de la composante normale de sa pression se trouve suppléée par la connaissance de la composante analogue de vitesse, alors nulle. Mais on ne peut

(¹) *Voir* le précédent *Compte rendu*, p. 1369.

se dispenser d'avoir une formule de ses composantes tangentielles, c'est-à-dire du frottement extérieur F_e, opposé en direction au glissement, sur la paroi, des couches fluides presque contiguës, plus intérieures toutefois que la couche extrêmement mince immobilisée par adhésion à la paroi. Si l'on prend celles d'entre elles qui sont à une distance de la paroi à peine perceptible, et néanmoins suffisante pour que leur vitesse moyenne locale V n'éprouve plus de l'une à l'autre le très rapide accroissement local dû à leur voisinage même de la couche immobilisée, la vitesse V, à très peu près la même sur une épaisseur sensible, y sera ce que les hydrauliciens appellent la *vitesse à la paroi*.

» C'est surtout d'elle et du degré de rugosité de la paroi, que dépendra dans les mouvements tumultueux le frottement extérieur F_e par unité d'aire. En effet, à travers la mince couche fluide tapissant la paroi et immobilisée sur une épaisseur imperceptible, les rugosités subissent, par leur côté exposé au courant, l'impulsion vive ou le choc des particules intérieures qu'elles dévient, dont chacune les presse d'autant plus, suivant le sens de la vitesse moyenne locale V, qu'elles sont plus grosses et qu'elle est elle-même, à volume égal, plus massive ou d'un poids proportionnel ρg plus fort, et, en outre, animée d'une vitesse V plus grande, l'impulsion ou pression totale produite ainsi sur l'unité d'aire de la paroi étant, d'ailleurs, d'autant plus forte encore que les rugosités sont plus multipliées et qu'il y passe devant chacune plus de particules fluides par unité de temps, ou que la vitesse V est plus grande.

» Le frottement F_e dû à ces impulsions ou, encore, à l'aspiration *corrélative* (dite *non-pression*) qu'elles provoquent sur la face *aval* et protégée des aspérités, sera donc, d'une part, proportionnel aux deux facteurs constituant en quelque sorte, par leur produit, le degré de rugosité, savoir fréquence et ampleur des inégalités de la paroi; d'autre part, proportionnel deux fois à la vitesse à la paroi V et une fois au poids ρg de l'unité de volume du fluide, en admettant, ce qui est l'hypothèse la plus naturelle et la plus simple, que chaque circonstance quantitative distincte dont l'annulation entraînerait celle de l'impulsion soit en raison directe de celle-ci.

» II. Si donc B désigne un coefficient très notablement croissant avec le degré de rugosité, l'on aura une formule comme $B\rho g V^2$ pour exprimer la partie du frottement extérieur due à l'impulsion des particules contre la paroi et liée aux petites sinuosités de leurs trajectoires, c'est-à-dire, en définitive, à l'agitation du fluide. Or, dans les écoulements tumultueux où la vitesse à la paroi sera un peu grande, cette partie principale $\rho g B V^2$ du

frottement extérieur masquera complètement l'autre partie qui seule le constituerait dans des mouvements bien continus, c'est-à-dire celle que donnerait la composante, suivant le sens général de l'écoulement tout autour, du frottement de la couche immobilisée, sur le fluide intérieur, si celui-ci prenait des mouvements réguliers tout en conservant la même vitesse moyenne locale V à la distance de la paroi où cette vitesse se produit effectivement. En effet, dans un tube capillaire où pareille vitesse s'observerait à pareille distance de la paroi, mais avec mouvements bien continus, le frottement extérieur ne serait certainement presque rien à côté de ce qu'il est dans le lit à grande section considéré ici.

» Nous aurons donc, pour l'expression approchée du frottement d'une paroi,

$$F_e = \rho g B V^2. \tag{14}$$

» III. A une surface libre, où le milieu extérieur sera une atmosphère très mobile et *très peu dense*, presque sans inertie, l'extrême facilité qu'aura le liquide sous-jacent à l'entraîner empêchera le frottement F_e d'acquérir des valeurs sensibles; et l'on aura $F_e = 0$, ou $B = 0$ dans la formule (14), encore applicable ainsi.

» L'action du liquide sur sa couche superficielle se réduira donc à sa composante normale, que l'on égalera à la pression donnée de l'atmosphère; et, inversement à ce qui arrivait auprès d'une paroi fixe, la connaissance de cette pression suppléera à celle de la vitesse de déplacement de la surface, c'est-à-dire à la connaissance de la composante de la vitesse moyenne locale, suivant le sens normal.

» IV. D'ailleurs, l'expérience montre que la liberté même de la surface, ou le peu de résistance du gaz extérieur aux déplacements brusques, entraîne, surtout dans les couches liquides supérieures, des perturbations incessantes, cause d'extrêmes complications dans le mode de variation des vitesses.

» Toutefois, ces perturbations et complications paraissent n'altérer les vitesses moyennes locales que de quantités peu appréciables, et en quelque sorte de second ordre de petitesse. C'est ce qu'ont prouvé des observations comparatives très précises du débit, faites par M. Bazin, dans des canaux et des tuyaux à sections rectangulaires de mêmes contours mouillés par unité d'aire et de même largeur, où il a été impossible de constater aucune influence, sur la vitesse moyenne, des perturbations

signalées [1]. Mais, comme des variations locales du second ordre de petitesse, chez une fonction de point, suffisent pour y changer de quantités du premier ordre la situation d'un maximum ou minimum, ces perturbations déplacent d'une manière très sensible le filet le plus rapide. Elles l'abaissent au-dessous de la surface, et d'autant plus que la section est moins large comparativement à sa profondeur, comme si le voisinage de cette surface libre déterminait un léger accroissement de l'agitation et du coefficient B sur le haut des parois latérales.

» Mais la suite prouvera que nous pourrons, sans grand inconvénient, négliger ces perturbations compliquées.

» V. Il ne nous reste plus, pour avoir mis complètement le problème en équation, qu'à savoir comment variera le coefficient ε des frottements intérieurs. Et d'abord les écoulements étudiés se feront à température τ constante, ce qui dispensera d'y considérer la variable τ. Quant à la densité ρ, qui n'y changera que très peu, ces légers changements le feront-ils varier autant qu'ils modifient la pression élastique ou moyenne p? Des expériences de du Buat, Darcy, etc., ont prouvé, comme on sait, qu'il n'en est rien et que les frottements provoqués par les mêmes mouvements relatifs de couches fluides voisines ne sont pas plus grands sous forte pression que sous une pression presque nulle. Et on le conçoit. Car, si le fluide donné se dilate, chacun de ses groupes moléculaires s'étale dans un plus grand espace, où les écarts absolus entre la contexture interne élastique et la contexture interne effective ont plus de champ pour se produire, donc aussi plus d'amplitude, à égales rapidités de déformation; d'où suivent, entre molécules prises en même nombre, des frottements intérieurs plus forts. Mais, par contre, il y a, aux distances où les frottements se produisent, moins de molécules de part et d'autre d'un élément plan d'étendue donnée, et, par conséquent, un nombre moindre d'actions élémentaires à travers son unité de surface. L'on s'explique que ces deux causes contraires se compensent sensiblement, surtout dans les si étroites limites où varie la densité des liquides.

» Le degré d'agitation, voilà la vraie variable dont ε dépend. L'observation, même la plus superficielle, des grands écoulements, comparés à ceux qu'offrent les tubes capillaires et dont les lois ont été données par Poi-

---

[1] *Recherches hydrauliques, etc.* (au t. XIX du *Recueil des Savants étrangers*), pp. 176 et 177.

seuille, montre que la valeur de ce coefficient pour des mouvements bien continus n'est presque rien par rapport à celles qu'il prend dès que l'agitation devient notable. Nous pourrons donc le supposer nul avec elle et proportionnel à chacune des circonstances quantitatives indispensables pour la produire, conformément au principe de bon sens déjà émis à propos du frottement extérieur, qui consiste à adopter dans chaque cas l'hypothèse la plus naturelle et la plus simple, sous la réserve du contrôle ultérieur de l'observation.

» VI. Cela admis, supposons le lit de notre courant fluide assez voisin de la forme cylindrique ou prismatique pour que les vitesses moyennes locales aient pu devenir, sur une grande longueur, presque parallèles à une même direction, suivant laquelle on prendra les x positifs. Les vitesses *latérales* ou *transversales* v, w seront donc, comparativement à la vitesse *longitudinale* u, des quantités du premier ordre de petitesse, ayant leurs carrés et produits négligeables; et, comme toutes ces vitesses ne changeront dans un rapport sensible qu'au bout de temps assez longs ou sur de grands parcours, l'on pourra négliger aussi les accélérations v', w' et les dérivées de v, w en x, tandis que l'accélération longitudinale u' et la dérivée de u en x seront du premier ordre de petitesse.

» Un tel régime est dit *graduellement varié*. Nous y appellerons σ la section du fluide, sensiblement *normale*, faite parallèlement aux yz par le plan d'abscisse x, et χ le *contour mouillé* de cette section, c'est-à-dire la portion de son contour total occupée par les parois.

» VII. L'agitation se formant surtout près de celles-ci, voyons quels éléments essentiels concourent à faire naître celle qui se produit, en un point quelconque (y, z) de χ, sur un rectangle élémentaire $d\chi\, dx$ de paroi. Et d'abord, une certaine vitesse moyenne locale à la paroi, que nous pourrons confondre avec sa composante u, y sera nécessaire; car sans cette vitesse, sans quelque énergie translatoire, aux dépens de laquelle puisse s'engendrer la demi-force vive d'agitation, celle-ci ne naîtrait pas. En effet, des expériences de Darcy, Osborne Reynolds, M. Couette, ont montré que les mouvements sont bien continus, même dans des tubes de plus d'un centimètre carré de section (mais polis), jusqu'à une limite supérieure de vitesse qui est inverse du diamètre.

» De plus, comme le prouve cette dernière loi, une certaine *ampleur* de la section, une certaine aire occupée par le fluide au devant ou en face de l'élément $d\chi$ du contour, et par unité de sa longueur $d\chi$, n'est pas moins indispensable; car elle seule donne du jeu au *ballottement* du fluide, aux

mouvements oscillatoires normaux à la paroi, qui provoquent et puis entretiennent l'agitation en écartant ou rapprochant de la paroi les particules affluentes dans le voisinage et en les faisant, dès lors, par leur engrènement avec les inégalités de celle-ci tour à tour diminué et accru, tournoyer en sens divers.

» VIII. Il y a quatre cas simples où, par raison de symétrie, la vitesse à la paroi, que nous appellerons alors u_0, est la même sur tout le contour mouillé χ et où, de plus, l'aire σ de la section se répartit pareillement entre tous les éléments égaux de ce contour ou en face de chacun d'eux $d\chi$, dans l'espace qu'interceptent les normales issues de ses extrémités; de manière qu'il en corresponde à tous d'égales portions $d\sigma$ et que l'ampleur $\frac{d\sigma}{d\chi}$ soit constante, égale par conséquent au *rayon moyen* $\frac{\sigma}{\chi}$. Ce sont, d'une part, les deux cas, où l'influence des bords est négligeable, d'un canal rectangulaire très large, d'une profondeur donnée h, et d'un tuyau à section rectangulaire aussi très large, de hauteur double $2h$; d'autre part, les cas d'un tuyau circulaire, de rayon R, et d'un canal demi-circulaire de largeur 2R coulant à pleins bords.

» L'agitation créée à la paroi, ou plutôt son influence sur la valeur de ε, y sera donc proportionnelle à u_0 et au rayon moyen h ou $\frac{1}{2}$R.

» IX. Les inégalités de la paroi, qui provoquent les ballottement et engrènement dont il vient d'être parlé, y interviendront aussi. Mais leur effet sur la masse fluide intérieure considérée ici ne sera pas localisé à une couche mince, comme il arrivait pour l'influence des mêmes inégalités sur le frottement extérieur, et il se trouvera d'autant plus amorti relativement, qu'il sera plus grand et se fera sentir plus loin à l'intérieur. Donc le degré de rugosité entrera comme facteur, dans ε, avec un exposant notablement moindre que dans le coefficient B de la formule (14). Autrement dit, ε devra être proportionnel à une puissance fractionnaire de B, et l'hypothèse la plus simple que nous puissions faire à cet égard, est de le supposer en raison directe de $\sqrt{B}$.

» A partir des parois, l'agitation se propage à l'intérieur des sections, sur des plans parallèles au fond ou aux deux bases dans les canaux et tuyaux larges de hauteur h ou $2h$, et sur des cylindres ou demi-cylindres conaxiques de rayons décroissants r dans le tuyau circulaire ou le canal demi-circulaire. Il est naturel de supposer que son degré se conserve sensiblement de couche en couche dans les deux premiers cas, où elle ne se

concentre ni ne se disperse, et qu'il croît dans les deux derniers cas, où, abstraction faite de la différence de vitesse des couches, elle se concentre suivant le rapport $\frac{R}{r}$ inverse de celui de leurs aires. Enfin, l'on peut admettre à une première approximation que, dans un canal découvert, l'agitation partie du fond ou des bords se réfléchit, en arrivant à la surface libre, de manière à produire, au-dessous de celle-ci, sensiblement les mêmes effets qu'y produirait l'agitation partie de la moitié supérieure des parois, dans un tuyau plein, de même rayon moyen, dont la section comprendrait, outre la proposée σ, sa symétrique par rapport au plan de la surface libre donnée.

» Si donc nous appelons $\frac{\rho g}{k}$ un coefficient indépendant du degré de rugosité des parois, mais *pouvant varier avec la nature du fluide*, et où, pour simplifier plus loin certaines formules, nous avons mis en facteur le poids ρg de l'unité de volume, sensiblement constant, les expressions approchées de ε, dans les quatre cas simples dont il s'agit, seront

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{(section rectangulaire large)} \ \varepsilon = \frac{\rho g}{k} \sqrt{B}\, h u_0, \\ \text{(section circulaire ou demi-circulaire)} \ \varepsilon = \frac{\rho g}{k} \sqrt{B}\, \frac{R}{2} u_0 \frac{R}{r}. \end{array} \right. »$$

ARITHMÉTIQUE. — *Quelques propriétés des racines primitives des nombres premiers*. Note de M. DE JONQUIÈRES.

« Les théorèmes suivants, nouveaux je crois pour la plupart, concernent les racines primitives des nombres premiers. Assez cachées au premier abord, mais faciles à démontrer après qu'on les a découvertes, les propriétés qu'ils expriment me paraissent ajouter quelque chose à ce qu'on sait déjà sur ces *êtres* singuliers, dont l'essence était regardée par Euler « comme l'un des plus profonds mystères de la Science des nombres [1] ».

» LEMME. — *Si a est une racine primitive du nombre premier p* [ce qui s'exprime, sans réduction possible de l'exposant, par la congruence

$$a^{p-1} \equiv 1 \qquad (\mathrm{mod}\, p)],$$

---

[1] Voir GAUSS, *Disquisitiones*, n° 73.

on a

$$a^{\frac{p-1}{2}} \equiv -1 \pmod{p},$$

où $\frac{p-1}{2}$ *est toujours un entier puisque p est un nombre premier.*

» En effet, en élevant au carré les deux membres de cette dernière congruence, on reproduit la proposée. Il est vrai qu'on la reproduirait aussi en écrivant $a^{\frac{p-1}{2}} \equiv 1 \pmod{p}$; mais cette deuxième solution exprimerait que *a appartient,* au plus, à l'exposant $\frac{p-1}{2}$, ce qui est contraire à l'hypothèse. Cela posé :

» Théorème I. — *Le produit ab de deux racines primitives a, b d'un nombre premier p appartient à l'exposant* $\frac{p-1}{2}$, *ou à l'un des diviseurs de* $\frac{p-1}{2}$; *il n'est donc jamais racine primitive de p.*

» En effet, par hypothèse et sans réduction possible de l'exposant, on a, d'après le lemme,

$$a^{\frac{p-1}{2}} \equiv -1 \quad \text{et} \quad b^{\frac{p-1}{2}} \equiv -1 \pmod{p};$$

d'où, par la multiplication de ces deux congruences,

$$(ab)^{\frac{p-1}{2}} \equiv 1 \pmod{p}.$$

Le produit *ab* appartient donc, *au plus*, à l'exposant $\frac{p-1}{2}$; *il peut,* d'ailleurs, comme l'on sait [1], appartenir à l'un des diviseurs de $\frac{p-1}{2}$; car si $\frac{p-1}{2i}$ est un tel diviseur, l'élévation à la puissance $i^{\text{ième}}$ de la congruence

$$(ab)^{\frac{p-1}{2i}} \equiv 1$$

reproduit $(ab)^{\frac{p-1}{2}} \pmod{p}$.

» Il s'ensuit que *ab* n'appartient jamais à l'un des diviseurs de $p-1$, si celui-ci ne divise pas en même temps $\frac{p-1}{2}$.

» *Exemple :* $p = 31$, $p - 1 = 30$, dont les diviseurs sont 1, 2, 3, 5, 6, 10, 15 et 30, et les racines primitives sont 3, 11, 12, 13, 17, 21, 22, 24.

---

(1) Voir *Disquisitiones*, n° 49.

» Les produits binaires de ces racines appartiennent à l'un ou à l'autre des exposants 1, 3, 5, 15, mais aucun aux exposants 6, 10, diviseurs de 30, qui ne divisent pas 15. Quant à l'exposant 2, il n'y a jamais que l'exposant $p-1$ (ici 30) qui lui appartienne, et il n'y a point à s'en occuper dans les questions dont il s'agit ici.

» Corollaire. — Le carré d'une racine primitive quelconque étant aussi un produit binaire, il résulte du théorème I que *le carré d'une racine primitive, ou son résidu minimum par rapport à p, n'est jamais une racine primitive,* ce qu'on savait déjà.

» Théorème II. — *Le produit d'un nombre pair de racines primitives n'est jamais une racine primitive de p; il appartient à l'exposant* $\frac{p-1}{2}$, *ou à l'un de ses diviseurs.*

» En effet, on a

$$a^{\frac{p-1}{2}} \equiv -1, \quad b^{\frac{p-1}{2}} \equiv -1, \quad c^{\frac{p-1}{2}} \equiv -1, \quad d^{\frac{p-1}{2}} \equiv -1, \quad \ldots \quad (\text{mod}\, p);$$

d'où, par la multiplication, $(abcd\ldots)^{\frac{p-1}{2}} \equiv 1 \pmod{p}$, puisque le nombre des facteurs -1 est pair, par hypothèse. Donc, etc. Lorsque le nombre des facteurs est égal au nombre total (toujours pair, dès que $p > 2$) des racines primitives de p, le produit appartient à l'exposant 1, donc est $\equiv 1 \pmod{p}$, résultat connu (*Disquisitiones*, n° 80).

» Théorème III. — *Le produit abc de trois racines primitives a, b, c, est lui-même une racine primitive, ou bien il appartient à l'un de ceux des diviseurs de* $p-1$ *qui ne divisent pas* $\frac{p-1}{2}$.

» En effet, on a, par hypothèse, sans réduction possible de l'exposant,

$$a^{\frac{p-1}{2}} \equiv -1, \quad b^{\frac{p-1}{2}} \equiv -1, \quad c^{\frac{p-1}{2}} \equiv -1, \quad \ldots \quad (\text{mod}\, p);$$

d'où, par la multiplication, $\ldots (abc)^{\frac{p-1}{2}} \equiv -1$ et, en élevant cette congruence au carré, $(abc)^{p-1} \equiv 1 \pmod{p}$.

» Donc abc appartient : soit à l'exposant $p-1$, et, dans ce cas, il est racine primitive ; soit à l'un des diviseurs de $p-1$, mais à condition que ce diviseur ne divise pas en même temps $\frac{p-1}{2}$. En effet, s'il divisait $\frac{p-1}{2}$, on aurait, par l'élévation à la puissance convenable, $(abc)^{\frac{p-1}{2}} \equiv 1 \pmod{p}$,

tandis qu'on a, par hypothèse, comme on vient de le voir,

$$(abc)^{\frac{p-1}{2}} \equiv -1 \pmod{p};$$

il y aurait donc contradiction.

» *Exemple :* $p = 19$. — Sur les vingt produits ternaires des six racines primitives de 19, dix-huit sont des racines primitives, et deux, savoir 2.8.14 et 10.13.15 appartiennent à l'exposant 6, duquel les produits binaires sont exclus, et qui divise $p - 1 = 18$, mais ne divise pas $\frac{p-1}{2} = 9$.

» Soit encore $p = 31$. Sur les cinquante-six produits ternaires des huit racines primitives de 31, trente-huit appartiennent à l'exposant 30, donc sont racines primitives; dix à l'exposant 10, et huit à l'exposant 6, qui, l'un et l'autre, divisent 30 sans diviser 15.

» Corollaire. — Le cube d'une racine primitive étant aussi un produit ternaire, il résulte du théorème III que *le cube d'une racine primitive* (*ou son résidu*) *n'est jamais une racine primitive si* $p - 1$ *est divisible par* 3, *mais l'est toujours si* 3 *ne divise pas* $p - 1$.

» Cette conséquence étant connue, je supprime la démonstration; mais je vais prouver que, réciproquement,

» *Si* a^3 *est une racine primitive de* p, a *en est une aussi.*

» En effet, par hypothèse et sans réduction possible de l'exposant, on a $(a^3)^{p-1} \equiv 1 \pmod{p}$. Cette congruence étant aussi obtenue en élevant au cube la congruence $a^{p-1} \equiv 1 \pmod{p}$, on conclut immédiatement de celle-ci que a appartient soit à l'exposant $p - 1$, soit à l'un des diviseurs de $p - 1$. Dans ce dernier cas, soit $\frac{p-1}{i}$ le diviseur auquel a appartiendrait; on aurait $a^{\frac{p-1}{i}} \equiv 1 \pmod{p}$, et, en élevant au cube, $(a^3)^{\frac{p-1}{i}} \equiv 1 \pmod{p}$. Donc a^3 appartiendrait, au plus, à l'exposant $\frac{p-1}{i}$, ce qui ne se peut, puisqu'il appartient par hypothèse, à l'exposant $p - 1$.

» Théorème IV. — *Le produit d'un nombre impair de racines primitives est lui-même une racine primitive, ou bien il appartient à l'un de ceux des diviseurs de* $p - 1$ *qui ne divisent pas* $\frac{p-1}{2}$.

» La démonstration étant, au fond, la même que celle du théorème III, je ne la reproduirai pas, et je me bornerai à quelques exemples.

» *Exemples :* $p = 29$. Il y a douze racines primitives; les produits 5^uples^, 7^uples^, 9^uples^, 11^uples^ sont, en très grande majorité, des racines primitives;

les exceptions appartiennent à l'exposant 4, qui divise $p - 1 = 28$, mais ne divise pas $\frac{p-1}{2} = 14$;

» Soit encore $p = 31$. Il y a huit racines primitives. Sur les cinquante-six produits quintuples, il y en a quarante qui sont des racines primitives, huit appartiennent à l'exposant 10 et huit à l'exposant 6; 10 et 6 divisant 30, mais ne divisant pas 15. Sur les huit produits 7^{uples}, tous, sans exception, sont des racines primitives.

» Corollaire. — *La puissance* $(2+1)^{ième}$ *d'une racine primitive (ou son résidu) n'est jamais une racine primitive, si* $p-1$ *est divisible par* $2n+1$; *mais elle l'est toujours si* $2n+1$ *ne divise pas* $p-1$.

» *Réciproquement, si* a^{2n+1} *est racine primitive,* a *en est une aussi.*

» La démonstration est analogue à celle du corollaire du théorème IV.

» *Remarque.* — Les produits des racines secondaires des nombres premiers donnent lieu à des théorèmes analogues aux précédents. Je ferai connaître, dans une prochaine Communication, les points de détail par lesquels ils en diffèrent dans leur énoncé. »

OPTIQUE GÉOMÉTRIQUE. — *Sur la caustique d'un arc de courbe réfléchissant les rayons émis par un point lumineux.* Note de M. **A. Cornu.**

« L'étude des *images focales astigmatiques* dans les *réseaux* [1] plans ou courbes m'a conduit à en étudier le mécanisme élémentaire, à savoir la marche des rayons, issus d'un point, après diffraction ou réflexion sur un seul de ces traits, élément linéaire d'un réseau.

» Le problème optique se pose géométriquement ainsi : on assimile le trait diffringent ou réfléchissant à un arc de courbe infiniment petit MM′, défini par sa tangente Mz et le centre C de son cercle osculateur; ce trait reçoit les rayons issus d'un point P situé d'une manière quelconque; on demande de déterminer la caustique ou ligne focale G des rayons diffractés ou réfléchis par ce trait, c'est-à-dire l'arête de rebroussement de la surface développable formée par ces rayons.

» (Le mode de raisonnement inauguré par Fresnel montre que si l'épais-

---

[1] Le présent Travail aurait dû suivre les Notes sur les propriétés focales des réseaux publiées en 1893 (*Comptes rendus*, t. CXVI, p. 1215 et 1421; t. CXVII, p. 1032) : le retard provient de ce que le manuscrit primitif, ayant été égaré, a dû être reconstitué.

seur du trait est de l'ordre de la longueur d'onde, le phénomène de diffraction et celui de réflexion se confondent.)

» La solution de ce problème, exprimée dans le langage de l'Optique géométrique, peut s'énoncer sous la forme suivante :

» I. *Les rayons issus d'un point lumineux* P *et réfléchis sur un arc infiniment petit* MM′ *ont pour caustique* G *une conique située dans un plan normal au plan de l'élément et passant par le point lumineux* P : *c'est la section plane du cône décrit par la révolution du rayon incident* PM *autour de la tangente* Mz; *le plan de la section passe, en outre, par un point* C″ *de la normale* MC *à l'arc qui est la projection du pied* C′ *de la normale au cône abaissée du centre de courbure* C.

» II. *La* CAUSTIQUE (*conique*) *ainsi déterminée convient à un arc fini quelconque de la courbe* F_1MM′F *focale conjuguée de cette conique, car l'arc donné* MM′ *coïncide avec un élément de cette courbe focale qui est aussi une conique.*

» III. *Les deux coniques conjuguées définies ci-dessus sont géométriquement et optiquement réciproques : en effet, d'une part, l'une a pour foyers les sommets de l'autre (leurs plans étant rectangulaires) et réciproquement ; d'autre part, lorsque l'une contient le point lumineux, elle est en même temps la caustique des rayons réfléchis sur l'autre et réciproquement.*

» *Démonstration.* — Prenons le plan osculateur de l'arc $MM' = ds$ pour plan des xz, le point M pour origine et la tangente Mz, en M, pour axe des z ; on aura, en appelant R le rayon de courbure :

	X.	Y.	Z.	
Coordonnées du point M..................	o	o	o	
» M′................	$\frac{ds^2}{2R}$	o	ds	
» lumineux P.......	a	b	c	$\overline{MP}^2 = a^2 + b^2 + c^2 = \rho^2$
» G de la caustique..	a'	b'	c'	$\overline{MG}^2 = a'^2 + b'^2 + c'^2 = \rho'^2$
Angles de MP avec les axes.............	α	β	γ	
» MG »	α'	β'	γ'	

» Écrivons l'égalité des trajets lumineux $PM + MG = PM' + M'G$ en limitant l'approximation aux infiniment petits du second ordre; on a

$$(1) \qquad \overline{M'P}^2 = \left(a - \frac{ds^2}{2R}\right)^2 + b^2 + (c - ds)^2 = \rho^2 - 2c\,ds + \left(1 - \frac{a}{R}\right) ds^2.$$

» Extrayant la racine carrée au même ordre d'approximation, il vient

$$(2) \qquad \left\{ \begin{aligned} M'P &= \rho - \frac{c\,ds}{\rho} + \left(1 - \frac{a}{R} - \frac{c^2}{\rho^2}\right)\frac{ds^2}{2\rho} \\ M'G &= \rho' - \frac{c\,ds'}{\rho'} + \left(1 - \frac{a'}{R} - \frac{c'^2}{\rho'^2}\right)\frac{ds^2}{2\rho'} \end{aligned} \right\} \quad \text{avec} \left\{ \begin{aligned} \rho + \rho' &= M'P + M'G, \\ \gamma' &= 180^\circ - \gamma, \end{aligned} \right.$$

d'où

$$0 = -\left(\frac{c}{\rho} + \frac{c'}{\rho'}\right) ds + \left[\left(1 - \frac{a}{R} - \frac{c^2}{\rho^2}\right)\frac{1}{\rho} + \left(1 - \frac{a'}{R} - \frac{c'^2}{\rho'^2}\right)\frac{1}{\rho'}\right]\frac{ds^2}{2}.$$

» Le coefficient de ds est nul identiquement, car il équivaut à $\cos\gamma + \cos\gamma' = 0$.

» Remplaçant c^2 et c'^2 respectivement par $\rho^2\cos^2\gamma$, $\rho'^2\cos^2\gamma'$, il vient finalement

$$(3) \qquad (R\sin^2\gamma - a)\rho' + (R\sin^2\gamma - a')\rho = 0.$$

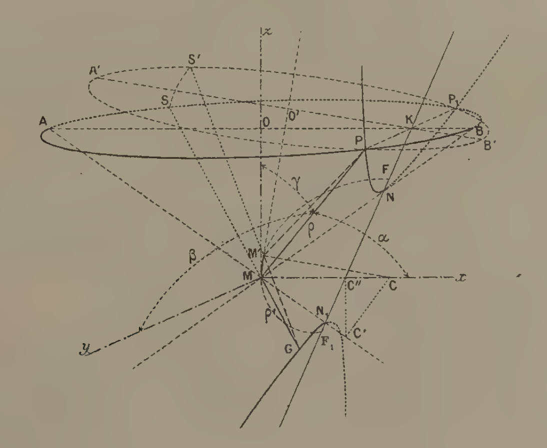
» Telle est l'équation polaire de la caustique, tracée sur le cône de révolution $MAPBP_1$,

$$(4) \qquad z' = \rho'\cos\gamma';$$

ρ' représente le rayon vecteur MG et a' sa projection sur l'axe des x ($a' = x'$).

» Substituant la valeur de ρ' (4) et de $a' = x'$, l'équation devient linéaire en x' et z', et représente un plan : la caustique cherchée est donc une section du cône (4) par un plan normal aux xz. L'équation est satisfaite par les coordonnées du point lumineux P et par celles du point C'' ($x' = R\sin^2\gamma$, $y' = 0$, $z' = 0$) conformément à l'énoncé.

» La symétrie de l'équation (3) prouve que les points P et G sont sur la même conique. L'équation (3) est de la forme $\rho' = Ax' + B$; elle conserverait la même forme si l'on faisait tourner le plan des xy de manière à le rendre parallèle au plan de la conique : le point M étant tel que sa distance à un point quelconque de la conique est fonction linéaire de l'abcisse, ce point est sur la focale réciproque de la conique.



» *Surface anticaustique ou surface de l'onde réfléchie.* — Dans la théorie des ondes, le problème revêt un autre aspect. La surface d'onde, après réflexion, étant normale à tous les rayons réfléchis, la caustique cherchée est le lieu des points de concours des normales qui peuvent se rencontrer,

c'est-à-dire le lieu des centres de courbure principaux de la surface; on est donc conduit à déterminer les lignes de courbure de la surface d'onde. Ce problème, complexe en général, est ici particulièrement simple.

» En effet, tous les rayons réfléchis sur l'arc MM', en un même point M, forment un cône ayant ce point pour sommet, pour axe de révolution, la tangente MOz en ce point; il a donc pour base le cercle $APBP_1$, normal à la tangente MOz, passant par le point lumineux P et son symétrique P_1. Ce cercle est une ligne de courbure de la surface d'onde puisque le long de ce cercle les normales se rencontrent au point M.

» De même le point infiniment voisin M' est le sommet d'un cône de révolution autour de la tangente $M'O'$, dont le cercle de base $A'PB'P_1$ est aussi une ligne de courbure. La surface d'onde, lieu de ces cercles, est évidemment l'enveloppe d'une sphère qui passe par les points PP_1, et dont le centre se meut sur l'arc MM'. Les cercles de contact forment le premier système de lignes de courbure : le lieu des centres de courbure correspondants (lieu du sommet des cônes), coïncidant ici avec l'arc MM', ne fournit pas la caustique demandée : c'est donc le deuxième système qui doit la donner.

» On aura un élément de ligne de courbure du deuxième système en un point S de la surface, en menant un arc SS' coupant à angle droit les deux cercles infiniment voisins $SAPBP_1$, $S'A'PB'P_1$. La normale en S (rayon SM) et la normale en S' (rayon $S'M'$) se rencontrent nécessairement en un point G appartenant à la caustique cherchée.

» Mais ce point G fait partie de la ligne d'intersection des deux cônes de révolution infiniment voisins $MSAPBP_1$, $M'S'A'PB'P_1$: la caustique demandée est donc la ligne de contact avec son enveloppe du cône passant par PP_1, dont le sommet se meut sur MM' et qui est de révolution autour de la tangente au sommet. On peut déterminer directement cette ligne de contact par un calcul un peu long, mais facile; c'est même ainsi que j'ai obtenu pour la première fois ces résultats.

» Mais on voit immédiatement que cette ligne de contact est une section plane du cône, si l'on a égard au théorème suivant :

» *Le lieu des sommets de tous les cônes de révolution ayant pour base une conique donnée est la conique focale conjuguée : la tangente en chaque point de cette dernière est l'axe de révolution du cône correspondant.*

» D'où il résulte, par identification, que la ligne G est une section plane du cône $SAPBP_1$ qui passe par PP_1 et par les foyers NN_1 d'une conique dont MM' est un élément, MC la normale en M et C le centre de courbure. La détermination du point C'', qui définit l'orientation de la section plane du cône, reproduit, en ordre inverse, la construction du centre de courbure C en un point M d'une conique dont on connaît les foyers NN_1.

» On retrouve ainsi, par une voie différente, tous les résultats précédents.

» *La surface anticaustique est une portion de cyclide de Dupin.* — Il résulte de ces considérations que la surface normale aux rayons réfléchis sur l'élément MM' et les comprenant tous est le double onglet $PASP_1S'A'P$,

PBP$_1$B′P qui coïncide avec une portion de *cyclide de Dupin* (¹); on reconnaît, en effet, l'une des générations de cette surface (enveloppe d'une sphère normale au plan d'une conique, dont le centre se meut sur cette conique et qui passe par un point fixe extérieur).

» La cyclide entière correspondrait à la conique complète dont l'arc MM′ fait partie et qui a pour foyers les sommets NN$_1$ de la caustique; elle est donc la transformée de l'onde sphérique après réflexion sur cette conique F$_1$MM′F.

» On déduit, des propriétés de réciprocité des deux coniques conjuguées, une autre définition de la cyclide de Dupin : c'est la surface normale à toutes les droites s'appuyant sur deux coniques focales réciproques. Il existe ainsi, pour deux focales données, une infinité de cyclides parallèles qui représentent les formes successives de l'onde dans sa propagation (cyclides confocales) (²).

VÉRIFICATIONS EXPÉRIMENTALES.

» On peut réaliser expérimentalement, d'une manière très approchée, les conditions géométriques indiquées ci-dessus et observer les phénomènes optiques prévus par la théorie. L'arc infiniment petit MM′ est réalisé par un trait courbe, aussi fin que possible, tracé sur une surface polie, courbe ou plane, opaque ou mieux transparente, ou encore plus simplement par un fil fin et poli. Comme point lumineux, on adopte le foyer d'un faisceau intense, réfracté par une lentille convergente ou réfléchi par un miroir concave.

» *Caustiques réelles et virtuelles; leur interversion.* — L'expression (3) qui donne $\rho' = MG$, distance à l'arc du point de la caustique dont l'abscisse est a', peut se mettre sous la forme simple

$$(5) \qquad \frac{\rho'}{\rho} = \frac{D - a'}{a - D} \quad \text{en posant } D = R\sin^2\gamma.$$

(¹) *Correspondance sur l'École Polytechnique*, t. I, p. 22. — Dupin, *Applications de Géométrie et de Mécanique*, p. 200 et suiv.

(²) Maxwell (*The quarterly Journal of pure and applied Mathematics*, nº 34; 1867) a démontré directement, pour la cyclide, ces propriétés caractéristiques d'une surface d'onde lumineuse, mais sans examiner si cette forme d'onde est physiquement réalisable. Ce résultat abstrait n'était pas de nature à attirer l'attention des Physiciens; aussi est-il resté sans application optique jusqu'ici, même dans le *Treatise on geometrical Optics* de R.-S. Heath, bien qu'il y figure à titre d'exercice, p. 193, ainsi que je l'ai reconnu tout récemment. — Voir également Darboux, *Leçons sur la théorie générale des surfaces*, t. II, p. 266.

» Elle fournit la grandeur et le signe de ρ', car D est la longueur MC″, a l'abscisse et ρ la distance MP du point lumineux.

» Lorsque ρ' est positif comme ρ, la caustique est *réelle;* si ρ' est négatif, elle est *virtuelle;* on voit qu'en changeant le signe de ρ on change celui de ρ'; la courbe réelle devient donc virtuelle et réciproquement. Or ρ est positif quand le point P *envoie* sur MM′ des rayons *divergents;* négatif, quand il *reçoit* des rayons *convergents*. C'est précisément ce que réalise à volonté le dispositif décrit ci-dessus comme source lumineuse, selon que le faisceau convergent rencontre l'arc MM′ *après* ou *avant* le point de concours P. On peut donc toujours convertir une caustique virtuelle en une caustique réelle, c'est-à-dire la transformer en une ligne lumineuse *aérienne,* qu'on observe aisément à l'aide d'un oculaire à court foyer; on détermine ainsi la position de cette ligne et son orientation.

» Je n'insisterai pas sur ce mode d'observation un peu délicat, par suite du peu de lumière diffractée ou réfléchie par un trait unique; il sera mieux à sa place dans l'étude expérimentale des images astigmatiques des réseaux, où la multiplication des traits augmente l'éclat des images dans une proportion considérable.

» *Observation par projection de la caustique.* — Je me bornerai à indiquer ici un mode de vérification, moins rigoureux, il est vrai, mais qui a l'avantage, en opérant par projection, de donner l'ensemble de la caustique, de montrer qu'elle est plane et de mettre en évidence, même dans le cas général, les propriétés focales conjuguées des différents points d'une même ligne.

» On choisit un fil d'acier bien poli (une aiguille à tricoter de 1^{mm} de diamètre, par exemple); on le courbe circulairement suivant un rayon de 10 à 15^{cm}, en le fixant sur une lame rigide, convenablement évidée. On mesure optiquement le rayon de courbure de l'arc utilisé (1 à 2^{cm}) en observant l'image réelle d'un faisceau solaire direct, réfléchi normalement dans le plan de cet arc. L'image focale linéaire, perpendiculaire au plan de l'arc, est située à la distance $\rho' = \frac{1}{2}R$, ainsi qu'on le vérifie en faisant, dans l'expression (3), $a = \rho = \infty$, $a' = \rho'$, $\gamma = 90°$.

» On se donne à volonté les coordonnées a, b, c du point lumineux, par suite ρ et γ, car $c = \rho\cos\gamma$ et $R\sin^2\gamma = MC''$. L'orientation théorique du plan de la caustique et la forme de la courbe sont ainsi entièrement définies : on peut donc tracer l'épure de la conique sur un carton blanc puisqu'on en connaît les deux sommets N, N_1, par suite le grand axe 2α et un point P de la courbe; une construction facile [1] donne le

---

[1] De l'équation

$$\frac{x^2}{\alpha^2} - \frac{y^2}{\beta^2} = 1$$

petit axe 2β, ce qui permet de tracer la courbe par points. Enfin on fixe ce carton normalement au plan de l'arc réfléchissant dans la position correspondant aux données, par exemple à celle de la figure ci-dessus.

» Alors on perce au point P un trou d'aiguille et l'on y dirige dans le sens PM un faisceau convergent : on voit aussitôt apparaître une ligne brillante très fine, GN_1, qui suit le tracé de la branche d'hyperbole prévue par la théorie. La branche PNP_1 est au contraire virtuelle et invisible; pour la faire apparaître, on renverse le sens de la marche de la lumière; à cet effet, on dispose le faisceau convergent de manière à frapper l'arc réfléchissant MM' avant de concourir en P. La branche PNP_1 est alors seule visible; l'autre, devenue virtuelle, disparaît.

» Pour vérifier la relation de focalité conjuguée qui existe entre les points des deux branches de l'hyperbole, il suffit de percer des trous d'aiguille sur l'une de ces branches et d'opérer comme précédemment. Si la source lumineuse est divergente, c'est l'autre branche qui apparaît seule comme ligne réelle; si la source est convergente, c'est l'inverse.

» J'ai l'honneur de mettre sous les yeux de l'Académie un petit modèle réalisant la description précédente; comme disposition particulièrement commode, le système, formé de l'arc réfléchissant et du carton-épure, est mobile autour d'un axe tangent à l'arc, de manière à conserver l'incidence constante ($\gamma =$ const.); l'axe du faisceau lumineux est ainsi toujours dirigé suivant une génératrice du cône $MAPBP_1$; cela permet de prendre à volonté comme point lumineux un point quelconque de la section conique, sans changer la direction du faisceau incident.

» Ce qui précède suffit pour montrer qu'on peut varier l'expérience de bien des manières, obtenir comme caustique réelle la parabole, l'ellipse et même le cercle (courbure nulle de l'arc, faisceau convergent) : cette dernière expérience, très simple, peut s'improviser avec une lentille concentrant un rayon de soleil sur un carton blanc horizontal sur lequel est piquée verticalement une aiguille à coudre.

» Dans une prochaine Communication, je donnerai l'extension de cette théorie à l'explication des images focales astigmatiques dans les réseaux, ainsi que le résumé des mesures numériques qui la vérifient. »

---

on tire

$$\beta = \alpha \frac{y}{\sqrt{(x-\alpha)(x+\alpha)}}.$$

β est la moyenne géométrique des deux segments déterminés sur la perpendiculaire élevée sur l'axe 2α au centre de la conique (ellipse aussi bien qu'hyperbole) en joignant l'extrémité de l'ordonnée y (P) aux deux sommets (N, N_1).

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation des carbures d'hydrogène gazeux et liquides par l'action de l'eau sur les carbures métalliques. Classification des carbures.* Note de M. **Henri Moissan.**

« Les combinaisons définies et cristallisées du carbone avec les métalloïdes et les métaux étaient très peu connues jusqu'ici.

» On savait depuis longtemps que certains métaux, tels que le fer, pouvaient dissoudre du carbone et donner des fontes.

» Les connaissances des chimistes sur ce point étaient peu étendues parce que ces combinaisons ne se produisent qu'à une température très élevée. L'application que j'ai faite de l'arc électrique comme moyen de chauffage d'un appareil de laboratoire m'a permis d'aborder cette question. Je résumerai l'ensemble de mes recherches dans cette Note.

» A la haute température du four électrique, un certain nombre de métaux, tels que l'or, le bismuth et l'étain, ne dissolvent pas de carbone.

» Le cuivre liquide n'en prend qu'une très petite quantité, suffisante déjà pour changer ses propriétés et modifier profondément sa malléabilité.

» L'argent, à sa température d'ébullition, dissout une petite quantité de charbon qu'il abandonne ensuite par refroidissement sous forme de graphite.

» Cette fonte d'argent, obtenue à très haute température, présente une propriété curieuse : celle d'augmenter de volume en passant de l'état liquide à l'état solide. Ce phénomène est analogue à celui que nous rencontrons dans le fer.

» L'argent et le fer purs diminuent de volume en passant de l'état liquide à l'état solide. Au contraire, la fonte de fer et la fonte d'argent dans les mêmes circonstances augmenteront de volume.

» L'aluminium possède des propriétés identiques.

» Les métaux du platine, à leur température d'ébullition, dissolvent le carbone avec facilité et l'abandonnent sous forme de graphite avant leur solidification. Ce graphite est foisonnant.

» Un grand nombre de métaux vont, au contraire, à la température du four électrique, produire des composés définis et cristallisés.

» Par l'action des métaux alcalins sur un courant de gaz acétylène, M. Berthelot a préparé les carbures de potassium [1] et de sodium.

---

[1] Berthelot, *Sur une nouvelle classe de radicaux métalliques composés* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. IX, p. 384; 1866).

» En chauffant un mélange de lithine ou de carbonate de lithine et de charbon dans mon four électrique, j'ai pu obtenir avec facilité le carbure de lithium en cristaux transparents, dégageant par kilogramme 587^{lit} de gaz acétylène pur.

» De même, en chauffant dans mon four électrique un mélange d'oxyde et de charbon, j'ai pu, le premier, obtenir par une méthode générale, à l'état pur et cristallisé et par notables quantités, les carbures de calcium (¹), de baryum et de strontium.

» Tous ces carbures se détruisent au contact de l'eau froide avec dégagement d'acétylène. La réaction est complète, le gaz obtenu est absolument pur. Les trois carbures alcalino-terreux répondent à la formule C^2R et le carbure de lithium à la formule C^2Li^2.

» La préparation industrielle de l'acétylène est fondée sur cette réaction.

» Un autre type de carbure cristallisé en lamelles hexagonales, transparentes, de 1^{cm} de diamètre, nous est fourni par l'aluminium. Ce métal, fortement chauffé au four électrique, en présence de charbon, se remplit de lamelles jaunes de carbure, que l'on peut isoler par un traitement assez délicat au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique étendu, refroidie à la température de la glace fondante.

» Ce carbure métallique est décomposé par l'eau, à la température ordinaire, en fournissant de l'alumine et du gaz méthane pur. Il répond à la formule C^3Al^4.

» M. Lebeau a obtenu, dans les mêmes conditions, le carbure de glucinium qui, lui aussi, fournit à froid, avec l'eau, un dégagement de méthane pur.

» Les métaux de la cérite vont nous donner des carbures cristallisés, dont la formule sera semblable à celle des carbures alcalino-terreux C^2R.

» Nous avons étudié spécialement la décomposition par l'eau des carbures de cérium C^2Ce, de lanthane C^2La, d'yttrium C^2Yt et de thorium C^2Th (²).

» Tous ces corps décomposent l'eau et fournissent un mélange gazeux,

---

(¹) Le carbure de calcium avait été obtenu auparavant à l'état de poudre noire, amorphe et impure. Sans faire l'historique de la question, je rappellerai les différentes préparations de Wœhler, de M. Maquenne et de M. Travers.

(²) MOISSAN et ÉTARD, *Sur les carbures d'yttrium et de thorium* (*Comptes rendus*, t. CXXII, p. 573).

riche en acétylène et contenant du méthane. Avec le carbure de thorium, l'acétylène diminue et le méthane augmente.

» Toutes les expériences entreprises sur le fer ne nous ont jamais donné de composés cristallisés. A la pression ordinaire et à haute température, le fer n'a pas fourni de combinaison définie.

» On sait depuis longtemps, grâce aux recherches de MM. Troost et Hautefeuille, que le manganèse produit un carbure $C Mn^3$. Ce carbure peut être préparé avec la plus grande facilité au four électrique et, au contact de l'eau froide, il se décompose, en donnant un mélange à volumes égaux de méthane et d'hydrogène.

» Le carbure d'uranium $C^3 Ur^2$, que j'ai obtenu par les mêmes procédés, m'a présenté une réaction plus complexe. Ce carbure, très bien cristallisé et transparent lorsqu'il est en lamelles très minces, se détruit au contact de l'eau et fournit un mélange gazeux qui contient une grande quantité de méthane, de l'hydrogène et de l'éthylène.

» Mais le fait le plus intéressant présenté par ce carbure est le suivant : L'action de l'eau froide ne dégage pas seulement des carbures gazeux ; il se produit en abondance des carbures liquides et solides. Les deux tiers du carbone de ce composé se retrouvent sous cette forme.

» Les carbures de cérium et de lanthane, par leur décomposition par l'eau, nous ont fourni de même, bien qu'en quantité moindre, des carbures liquides et solides.

» L'ensemble de ces carbures décomposables par l'eau à la température ordinaire, avec production d'hydrogènes carbonés, constitue une première classe de composés de la famille des carbures métalliques.

» La deuxième classe sera formée par des carbures ne décomposant pas l'eau à la température ordinaire, tels que les carbures de molybdène $C Mo^2$, de tungstène $C Tg^2$, de chrome $C Cr^4$ et $C^2 Cr^3$.

» Ces derniers composés sont cristallisés, non transparents, à reflets métalliques. Ils possèdent une grande dureté et ne fondent qu'à une température très élevée. Nous avons pu les préparer tous au four électrique et nous avons donné le détail de ces expériences, ainsi que toutes les analyses, dans une série de Notes publiées aux *Comptes rendus* de l'Académie des Sciences.

» Les métalloïdes vont nous fournir aussi avec le carbone, à la température du four électrique, des composés cristallisés et définis. Nous citerons, par exemple, le carbure de silicium $C Si$, découvert par M. Acheson et préparé aujourd'hui dans l'industrie sous le nom de *carborundum;* le

carbure de titane CTi, dont la dureté est assez grande pour permettre de tailler le diamant tendre; le carbure de zirconium CZr (¹); le carbure de vanadium CVa.

» Un fait général se dégage des nombreuses recherches que j'ai entreprises au four électrique. Les composés qui se produisent à haute température sont toujours de formule très simple et, le plus souvent, il n'existe qu'une seule combinaison.

» La réaction qui nous a paru la plus curieuse dans ces recherches est la production facile de carbures d'hydrogène gazeux, liquides ou solides, par l'action de l'eau froide sur certains de ces carbures métalliques. Il nous a semblé que ces études pouvaient avoir quelque intérêt pour les géologues.

» Les dégagements de méthane, plus ou moins pur, qui se rencontrent dans certains terrains, et qui durent depuis des siècles, pourraient avoir pour origine l'action de l'eau sur le carbure d'aluminium.

» Une réaction du même ordre peut expliquer la formation des carbures liquides.

» On sait que les théories relatives à la formation des pétroles sont les suivantes : 1° production par la décomposition des matières organiques animales ou végétales; 2° formation des pétroles par réactions purement chimiques; théorie émise, pour la première fois, par M. Berthelot (²) et qui a fait le sujet d'une importante publication de M. Mendeleef; 3° production des pétroles par suite de phénomènes volcaniques, hypothèse indiquée par de Humboldt dès 1804.

» En partant de 4^{kg} de carbure d'uranium, nous avons obtenu, dans une seule expérience, plus de 100^{gr} de carbures liquides.

» Le mélange ainsi obtenu est formé, en grande partie, de carbures éthyléniques et en petite quantité de carbures acétyléniques et de carbures saturés. Ces carbures prennent naissance en présence d'une forte proportion de méthane et d'hydrogène, à la pression et à la température ordinaire, ce qui nous amène à penser que, lorsque la décomposition se fera à température élevée, il se produira des carbures saturés analogues aux pétroles.

(¹) Moissan et Lengfeld, *Sur un nouveau carbure de zirconium* (*Comptes rendus*, t. CXXII, p. 651).

(²) Berthelot, *Sur l'origine des carbures et des combustibles minéraux* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. IX, p. 481; 1866).

» M. Berthelot a établi, en effet, que la fixation directe de l'hydrogène sur un carbure non saturé, pouvait être produite par l'action seule de la chaleur.

» L'existence de ces nouveaux carbures métalliques, destructibles par l'eau, peut donc modifier les idées théoriques qui ont été données jusqu'ici pour expliquer la formation des pétroles.

» Il est bien certain que nous devons nous mettre en garde contre des généralisations trop hâtives.

» Vraisemblablement, il existe des pétroles d'origines différentes. A Autun, par exemple, les schistes bitumineux paraissent bien avoir été produits par la décomposition de matières organiques.

» Au contraire, dans la Limagne, l'asphalte imprègne toutes les fissures du calcaire d'eau douce aquitanien, qui est bien pauvre en fossiles. Cet asphalte est en relation directe avec les filons de pépérite (tufs basaltiques), par conséquent en relation évidente, avec les éruptions volcaniques de la Limagne.

» Un sondage récent fait à Riom, à 1200^{m} de profondeur, a amené l'écoulement de quelques litres de pétrole. La formation de ce carbure liquide pourrait, dans ce terrain, être attribuée à l'action de l'eau sur les carbures métalliques.

» Nous avons démontré, à propos du carbure de calcium, dans quelles conditions ce composé peut se brûler et donner de l'acide carbonique.

» Il est vraisemblable que, dans les premières périodes géologiques de la Terre, la presque totalité du carbone se trouvait sous forme de carbures métalliques. Lorsque l'eau est intervenue dans les réactions, les carbures métalliques ont donné des carbures d'hydrogène et ces derniers, par oxydation, de l'acide carbonique.

» On pourrait peut-être trouver un exemple de cette réaction dans les environs de Saint-Nectaire. Les granits qui forment, en cet endroit, la bordure du bassin tertiaire, laissent échapper d'une façon continue et en grande quantité du gaz acide carbonique.

» Nous estimons aussi que certains phénomènes volcaniques pourraient être attribués à l'action de l'eau sur des carbures métalliques facilement décomposables.

» Tous les géologues savent que la dernière manifestation d'un centre volcanique consiste dans des émanations carburées très variées, allant de l'asphalte et du pétrole au terme ultime de toute oxydation, à l'acide carbonique.

» Un mouvement du sol mettant en présence l'eau et les carbures métalliques peut produire un dégagement violent de masses gazeuses. En même temps que la température s'élève, les phénomènes de polymérisation des carbures interviennent pour fournir toute une série de produits complexes.

» Les composés hydrogénés du carbone peuvent donc se produire tout d'abord. Les phénomènes d'oxydation apparaissent ensuite et viennent compliquer les réactions. En certains endroits, une fissure volcanique peut agir comme une puissante cheminée d'appel. On sait que la nature des gaz recueillis dans les fumerolles varie, suivant que l'appareil volcanique est immergé dans l'Océan, ou baigné par l'air atmosphérique. A Santorin, par exemple, M. Fouqué a recueilli de l'hydrogène libre dans les bouches volcaniques immergées, tandis qu'il n'a rencontré que de la vapeur d'eau dans les fissures aériennes.

» L'existence de ces carbures métalliques, si faciles à préparer aux hautes températures et qui vraisemblablement doivent se rencontrer dans les masses profondes du globe (1), permettrait donc d'expliquer, dans quelques cas, la formation des carbures d'hydrogène gazeux liquides ou solides et pourrait être la cause de certaines éruptions volcaniques. »

Note de M. **Armand Gautier** *accompagnant la présentation de son Ouvrage sur* Les toxines microbiennes et animales.

« L'Ouvrage dont j'ai l'honneur d'offrir à l'Académie le premier exemplaire a pour titre : *Les toxines microbiennes et animales*.

» Les *toxines* sont ces poisons sécrétés par les microbes ou formés par l'économie animale, qui, portés dans nos organes ou incomplètement éliminés, provoquent l'état pathologique et entraînent des modifications profondes et souvent durables de la nutrition et de la vitalité des cellules.

» Ces toxines sont de trois espèces : *a.* Les *ptomaines,* poisons alcaloïdiques définis formés par les microbes ; *b.* Les *leucomaïnes*, substances basiques et définies comme les précédentes, mais qui se forment dans nos organes mêmes, grâce au fonctionnement régulier de la vie ; *c.* Les *toxines proprement dites*, poisons albuminoïdes ou de nature chimique indéter-

(1) La différence entre la densité moyenne de la Terre et celle de la couche superficielle semble indiquer l'existence d'une masse centrale riche en métal.

minée, jouant en général le rôle de ferments d'une surprenante activité. Elles sont sécrétées par les microbes pathogènes, aussi bien que par les animaux venimeux et par certaines plantes. Elles forment la partie essentiellement nuisible des virus et des venins.

» L'étude successive et détaillée de ces trois ordres de poisons forme les divisions principales de cet Ouvrage.

» A côté des toxines microbiennes, je décris les ferments solubles animaux et végétaux, les sécrétions glandulaires spécifiques, ainsi que ces curieuses *antitoxines* que produit l'organisme vivant lorsqu'il réagit et se défend contre les atteintes de ces dangereux agents. Ce sont ces antitoxines qu'utilise aujourd'hui la *sérothérapie*.

» Au moment où il vient d'être reconnu que les causes directes de la maladie et du retour à la santé résident dans l'action des poisons, ferments et contrepoisons sécrétés par les microbes ou par l'organisme lui-même, il était naturel de se demander ce que sont ces *toxines*, ces *ferments* et ces *antitoxines*, de les décrire et d'essayer de se rendre compte de leur nature intime. C'est ce que j'ai tenté de faire dans l'Ouvrage que je publie.

» Depuis que j'obtenais les premières ptomaïnes définies, en 1873, et les leucomaïnes dix ans après, l'histoire des poisons microbiens et animaux, des venins, des vaccins, des sécrétions internes des glandes closes, des ferments de l'organisme, s'est enrichie de bien des découvertes et a soulevé et soulève bien des problèmes qui ont reçu, en partie, d'utiles et brillantes solutions. Je les résume dans les 600 pages de ce Livre. Il contient un grand nombre de résultats encore inédits tirés de mes travaux personnels sur ces sujets que j'étudie depuis vingt-cinq ans. »

ASTRONOMIE. — *Observations de la comète Swift* (13 *avril* 1896) *faites au grand équatorial de l'observatoire de Bordeaux par MM.* G. Rayet, L. Picart et F. Courty. Note de M. G. Rayet.

Comète Swift (13 avril 1896).

Dates 1896.	Étoiles.	Temps sidéral de Bordeaux.	Δα comète.	ΔP comète.	Observateur.
		h m s	m s		
Avril 26......	1	11.24.21,44	−2.28,12	+ 5′. 8″,36	G. Rayet
27......	2	10.57.51,62	+1.43,44	+ 2.43,73	G. Rayet
28......	3	11. 7.13,13	+1.29,34	+ 0.54,70	L. Picart
30......	4	11.28.13,74	−2.47,52	− 1.51,27	F. Courty
Mai 2......	5	11.32.30,79	+3. 7,89	+ 4. 0,56	G. Rayet

Dates 1896.	Étoiles.	Temps sidéral de Bordeaux.	Δα comète.	ΔⓅ comète.	Observateur.
		h m s	m s	′ ″	
3......	6	11.27.50,27	+3.21,65	— 5.34,31	G. Rayet
4......	7	11.35.48,84	+4.28,03	— 2.37,26	G. Rayet
4......	8	12. 0.52,03	+1.50,12	— 5. 1,68	G. Rayet
Juin 1......	9	15. 9.13,19	—4.15,66	+ 4.26,20	G. Rayet
3......	10	15. 4.20,03	—6. 2,58	— 1.32,92	G. Rayet
5......	11	14.33. 5,63	—4. 5,14	+ 0.57,62	L. Picart
12......	12	16.26.11,21	—4.46,44	+ 5.22,25	L. Picart

Positions moyennes des étoiles de comparaison pour 1896,0.

Étoiles.	Catalogue et autorité.	Ascension droite moyenne.	Réduction au jour.	Distance polaire moyenne.	Réduction au jour.
		h m s	s	° ′ ″	″
1..	Rumker.855	3.21.31,07	—0,19	46.35.27,2	—10,00
2..	½[Argelander-Oeltzen, 3666. — A.G.Z. Bonn. 2781]	3.13.20,34	—0,29	44.12.41,9	— 9,73
3..	½[Bonn., t. VI, +47°, 794. — A.G.Z. Bonn., 2730]	3. 9.21,35	—0,37	42. 6.13,2	— 9,57
4..	½[Argelander-Oeltzen, 3514. — A.G.Z. Cambridge, 1405]	3. 4.13,12	—0,53	38.13.49,5	— 9,31
5..	D.M +. 55°, 721	2.47.42,34	—0,76	34.42.32,8	— 8,18
6..	½[Groombridge, 556. — A.G.Z. Helsingfors, 2532]	2.41.50,56	—0,85	33.21. 3,9	— 7,66
7..	½[Argelander-Oeltzen, 3029. A.G.Z. Helsingfors, 2440]	2.34.46,26	—0,96	31.52.23,2	— 7,01
8..	A.G.Z. Helsingfors-Gotha, 2480	2.37.18,26	—0,95	31.53.25,0	— 7,23
9..	Bonn., t. VI. +72°. 1107	23.27.30,65	—0,81	17.17.38,6	+ 9,81
10..	Bonn., t. VI. +72°. 1099	23.15.53,54	—0,54	17.15.50,3	+ 9,86
11..	Bonn., t. VI. +72°. 1083	23. 0.43,15	—0,23	17. 8.50,6	+10,35
12..	Bonn., t. VI. +72°. 1026	22.15.43,63	+0,84	17.15.59,6	+10,73

Positions apparentes de la comète Swift (13 *avril* 1896).

Dates 1896.	Temps moyen de Bordeaux.	Ascension droite apparente.	Log. fact. parall.	Distance polaire apparente.	Log. fact. parall.
	h m s	h m s		° ′ ″	
Avril 26.....	9. 3. 5,8	3.19. 2,76	$+\bar{1},695$	46.40.25,6	—0,832
27.....	8.32.34,6	3.15. 3,49	$+\bar{1},737$	44.15.15,9	—0,801
28.....	8.38. 0,7	3.10.50,30	$+\bar{1},740$	42. 6.58,2	—0,810
30.....	8.51. 4,0	3. 1.25,07	$+\bar{1},739$	38.11.48,9	—0,835
Mai 2.....	8.47.28,5	2.50.49,47	$+\bar{1},751$	34.46.25,2	—0,841
3.....	8.38.52,9	2.45.11,36	$+\bar{1},768$	33.15.22,0	—0,835

Dates 1896.		Temps moyen de Bordeaux.	Ascension droite apparente.	Log. fact. parallaxe.	Distance polaire apparente.	Log. fact. parallaxe.
		h m s	h m s		° ′ ″	
Mai	4.....	8.42.54,2	2.39.13,33	$+\bar{1},756$	31.49.38,9	−0,848
	4.....	9. 7.53,3	2.39. 7,43	$+\bar{1},707$	31.48.16,1	−0,872
Juin	1.....	10.25.38,1	23.23.14,18	−0,071	17.22.14,6	+0,167
	3.....	10.12.53,9	23. 9.50,42	−0,084	17.14.27,2	+0,116
	5.....	9.33.52,8	22.56.37,75	−0,063	17. 9.58,5	+0,234
	12.....	10.59. 8,5	22.10.58,03	−0,149	18.21.32,5	+0,354

» Ces observations font suite à celles publiées dans les *Comptes rendus* du 27 avril.

» Le 12 juin la comète est très faible; il n'y a pas d'espoir de la retrouver de nouveau à la nouvelle Lune prochaine. »

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Correspondant pour la Section d'Astronomie, en remplacement de feu M. *Cayley*.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 33,

M. Gill obtient. . . . . 33 suffrages.

M. **Gill**, ayant obtenu l'unanimité des suffrages, est élu Correspondant de l'Académie.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

Un Mémoire de M. **J. Miffre** « Sur un nouveau système astronomique », adressé à l'Académie le 24 février 1896 et une Note additionnelle à ce Mémoire, du 30 mars 1896, sont renvoyés à l'examen de MM. Faye, Tisserand, Lœwy.

CORRESPONDANCE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les zéros de la fonction* $\zeta(s)$ *de Riemann.* Note de M. **Hadamard**, présentée par M. Appell.

« On sait que la fonction $\zeta(s)$ ne s'annule pour aucune valeur de s ayant sa partie réelle supérieure à 1, ainsi que cela se voit par l'expression

$$\log\zeta(s) = -\sum_p \log(1 - p^{-s}) \qquad \text{(logarithmes naturels)}, \tag{1}$$

où p représente successivement tous les nombres premiers. Stieltjes avait démontré que tous les zéros imaginaires de $\zeta(s)$ sont (conformément aux prévisions de Riemann) de la forme $\frac{1}{2}+ti$, t étant réel; mais sa démonstration n'a jamais été publiée. Je me propose simplement de faire voir que $\zeta(s)$ ne saurait avoir de zéro dont la partie réelle soit *égale* à 1.

» Pour cela, remarquons d'abord que $\zeta(s)$ admet pour pôle simple le point $s=1$. L'expression (1) pouvant, à une quantité finie près, se remplacer par $S=\sum_p p^{-s}$, nous voyons que celle-ci ne diffère de $-\log(s-1)$ que par une une quantité qui reste finie lorsque s tend vers 1.

» Remplaçons maintenant s par $s+ti$. Si le point $s=1+ti$ était un zéro de $\zeta(s)$, la partie réelle de $\log\zeta(s+ti)$, c'est-à-dire à une quantité finie près, l'expression

$$P=\sum_p p^{-s}\cos(t\log p) \tag{2}$$

devrait augmenter indéfiniment par valeurs négatives comme $\log(s-1)$, *c'est-à-dire comme* $-S$, lorsque s tendrait vers 1 par valeurs supérieures, t restant fixe. Soit alors α un angle choisi aussi petit qu'on le veut. Dans les sommes S_n, P_n, formées respectivement avec les n premiers termes des séries S, P, distinguons deux parties : 1° les termes correspondant aux nombres p qui vérifient l'une des doubles inégalités

$$\frac{(2k+1)\pi-\alpha}{t}<\log p<\frac{(2k+1)\pi+\alpha}{t} \qquad (k=1,2,\ldots,\infty), \tag{3}$$

ces termes donneront, dans les sommes S_n, P_n, les parties S'_n, P'_n;

» 2° Les termes correspondant aux nombres p qui ne vérifient la double inégalité (3) pour aucune valeur de k et qui donneront les sommes S''_n, P''_n.

» Pour une valeur déterminée de s, le rapport $\rho_n=\frac{S'_n}{S_n}$ a, lorsque n augmente indéfiniment, soit une limite, soit des limites d'oscillation.

» *Si l'équation* $\zeta(1+ti)=0$ *avait lieu, cette ou ces limites devraient tendre vers* 1 *avec* s. Autrement dit, ρ étant un nombre quelconque inférieur à 1, on pourrait prendre s assez voisin de 1 pour que l'inégalité

$$\rho_n>\rho \tag{4}$$

fût vérifiée à partir d'un certain rang.

» En effet, les inégalités évidentes

$$P'_n > -S'_n, \qquad P''_n > -S''_n \cos\alpha$$

donnent

$$P_n > -S_n[\rho_n + (1-\rho_n)\cos\alpha].$$

» Si $\rho_n < \rho$, le second facteur du second membre est plus petit que le nombre fixe $\rho + (1-\rho)\cos\alpha = \theta$, qui est plus petit que 1. Si cela avait lieu pour une infinité de valeurs de n, on pourrait passer à la limite et écrire $P > -\theta S$. Or, ceci est contradictoire avec l'hypothèse, ainsi que nous l'avons remarqué tout d'abord.

» Cela posé, changeons t en $2t$ dans la série (2), et soient Q, Q_n, Q'_n, Q''_n ce que deviennent, dans ces nouvelles conditions, P, P_n, P'_n, P''_n. On a, cette fois, $Q'_n > S'_n \cos 2\alpha$, $Q''_n > -S'_n$ et, par suite, $Q_n > S_n[\rho_n \cos 2\alpha - (1-\rho_n)]$. Si $1 + ti$ était un zéro de $\zeta(s)$, on pourrait prendre $\rho_n > \rho > \frac{1}{1+\cos 2\alpha}$ et, en passant à la limite pour $n = \infty$, on aurait $Q > S[\rho(1+\cos 2\alpha) - 1]$. La partie réelle Q de $\log\zeta(s+2ti)$ augmenterait donc indéfiniment *par valeurs positives* et le point d'affixe $1 + 2ti$ serait pour $\zeta(s)$ un infini, ce qui n'est pas. C. Q. F. D.

» Le résultat précédent suffit pour démontrer les résultats d'Halphen et de Stieltjes que M. Cahen avait établis dans sa Thèse [*Sur la fonction* $\zeta(s)$ *de Riemann et sur des fonctions analogues* (*Ann. Éc. Norm. sup.*, 1894)] en supposant prouvée la réalité des racines de $\zeta\left(\frac{1}{2} + ti\right)$. A cet effet, on considérera, non pas la fonction $\psi(x) = \frac{1}{2i\pi}\int_{a-\infty i}^{a+\infty i} \frac{x^z}{z}\frac{\zeta'(z)}{\zeta(z)}\,dz$ envisagée par cet auteur, mais la fonction analogue $\psi_h(x) = \frac{1}{2i\pi}\int_{a-\infty i}^{a+\infty i} \frac{x^z}{z^h}\frac{\zeta'(z)}{\zeta(z)}\,dz$, où h est un entier plus grand que 1; fonction qui est égale à la somme

$$(5) \qquad \frac{1}{(h-1)!}\sum_{p,}\sum_{k} \log p \log^{h-1}\left(\frac{x}{p^k}\right) \qquad (p^k < x;\ p \text{ premier},\ k \text{ entier}).$$

Comme dans le travail de M. Cahen (Mém. cité, n° 32), nous intégrerons le long du rectangle ABCD (Mém. cité, *fig.* 11); mais nous choisirons le côté CD de manière que la somme $\sum \frac{1}{|z^h|}$ relative aux zéros de $\zeta(z)$ compris dans le rectangle (s'il y a de tels zéros) soit plus petite qu'un nombre choisi d'avance ε, ce qui est possible à cause de la convergence de la série

$\sum \frac{1}{|z^h|}$. La somme des résidus de la fonction à intégrer, relatifs aux zéros en question, sera donc inférieure à εx. Le raisonnement de l'auteur se poursuit alors sans difficulté, *mutatis mutandis*, et conduit à la conclusion que $\psi_h(x)$ est asymptotique à x. La présence des zéros de $\zeta(z)$ intérieurs au rectangle ne modifie point cette conclusion, puisqu'on a pu prendre ε aussi petit qu'on a voulu.

» Faisons $h = 2$. Dans la somme (5), les termes qui correspondent à $k > 1$ donnent une somme négligeable vis-à-vis de x, ainsi qu'il est facile de s'en assurer : on peut donc prendre

$$(6) \qquad \psi_2(x) = \sum_{p<x} \log p \log\left(\frac{x}{p}\right) = x(1+\eta),$$

η étant aussi petit qu'on veut en valeur absolue pour x suffisamment grand. Changeons x en $x(1+h)$ et retranchons membre à membre : il vient

$$(7) \qquad \log(1+h)\sum \log p + \sum \log p' \log\frac{x(1+h)}{p'} = x(h+\eta).$$

η a la même signification que tout à l'heure; p désigne successivement les nombres premiers plus petits que x; p' les nombres premiers compris entre x et $x(1+h)$. Comme $\frac{x(1+h)}{p'}$ est compris entre 1 et $1+h$, on a en divisant (7) par $\log(1+h)$

$$(8) \qquad \sum \log p < \frac{x(h+\eta)}{\log(1+h)}$$

et, d'autre part,

$$\sum \log p + \sum \log p' > \frac{x(h+\eta)}{\log(1+h)},$$

ce qui, en changeant de nouveau x en $x(1+h)$, s'écrit

$$(9) \qquad \sum \log p > \frac{x(h+\eta)}{(1+h)\log(1+h)}.$$

» De ces deux relations, il est aisé de déduire que, pour x assez grand, $\sum \log p$ est compris entre $x(1-\varepsilon)$ et $x(1+\varepsilon)$. Il suffit de prendre h tel que $1-\frac{\varepsilon}{2} < \frac{h}{(1+h)\log(1+h)} < \frac{h}{\log(1+h)} < 1+\frac{\varepsilon}{2}$, puis x assez grand pour que $|\eta| < \frac{\varepsilon}{2}\log(1+h)$. »

OPTIQUE. — *Sur les rayons* X. Note de M. C. **Maltézos**, présentée par M. A. Cornu.

« Dans la séance du 18 mai j'ai eu l'honneur de communiquer à l'Académie des considérations théoriques sur les radiations à longueur d'onde infiniment petite en les rapprochant des rayons X et je concluai qu'on peut expliquer le fait du différent pouvoir absorbant des corps avec la densité, en supposant que l'indice de réfraction diffère très peu de l'unité. Dans cette hypothèse la réfraction et la polarisation seront très faibles.

» Si l'on suppose au contraire λ exactement égal à zéro, la réfraction sera rigoureusement nulle, ainsi que la polarisation. Les expériences quant à présent ne sont pas nettement concluantes sur ce point. Cependant, d'après les expériences les plus précises, M. Gouy a observé de petites déviations qui, si elles étaient expliquées par la réfraction, prouvent que n diffère de l'unité de moins de $\frac{1}{200000}$.

» J'avais écarté précédemment le cas de $\lambda = 0$, surtout parce que je ne voyais pas alors comment expliquer le fait du différent pouvoir absorbant avec la densité. Maintenant, ayant été, je le pense au moins, plus heureux, je reviens sur ce point.

» *Cas de* $\lambda = 0$. — Dans ce cas, répétons-nous, pas de réflexion régulière, pas de réfraction, pas de polarisation, pas de diffraction. Il reste à démontrer que deux autres propriétés optiques des rayons X se retrouvent théoriquement dans le cas d'une longueur d'onde nulle.

» *Dans ce cas la période de vibration est rigoureusement nulle.* — Donc, chaque molécule d'éther a un mouvement instantané et le même pendant le passage de ces radiations. *Donc le mouvement de la molécule doit être considéré comme indépendant du temps.*

» Si l'on suppose une onde plane perpendiculaire à l'axe des z, et si l'on désigne par ξ et ξ_1 les déplacements des molécules de l'éther et de la matière, P_1 étant le facteur de proportionnalité entre les forces élastiques résultantes et la différence $\xi - \xi_1$ et H_1 le facteur de proportionnalité entre les forces résultant de l'action des molécules matérielles en mouvement et les molécules en repos et les déplacements de ces molécules (d'après l'hypothèse de Helmholtz), on trouve les équations

$$(3) \qquad \left\{ \begin{aligned} \frac{d^2\xi}{dz^2} &= P_1(\xi - \xi_1), \\ P_1(\xi - \xi_1) - H_1\xi_1 &= 0, \end{aligned} \right.$$

d'où, en éliminant ξ_1, on arrive à l'équation

(4) $$\frac{d^2\xi}{dz^2} = \mathcal{A}z, \qquad \text{avec} \qquad \mathcal{A} = P_1\left(1 - \frac{P_1}{P_1 + H_1}\right),$$

P_1 et H_1 étant proportionnels à la densité du corps ρ_1 [1]. L'intégrale générale est

$$\xi = ae^{z\sqrt{\mathcal{A}}} + be^{-z\sqrt{\mathcal{A}}}.$$

Or pour $z = 0$, $\xi = \xi_0$, et pour $z = \infty$ on doit avoir $\xi = 0$, donc

(5) $$\xi = \xi_0 e^{-z\sqrt{\mathcal{A}}}.$$

Le coefficient d'absorption est maintenant $\sqrt{\mathcal{A}}$. En comparant cette valeur avec celle correspondant à $\lambda > 0$, on conclut que

» 1° *Ces radiations* ($\lambda = 0$) *ont un coefficient d'absorption extrêmement petit.* — Ainsi se trouve expliquée théoriquement, *dans cette hypothèse,* la plus précieuse jusqu'à présent, au point de vue pratique, des propriétés des rayons X. De la valeur de $\mathcal{A}$ on conclut aussi que

» 2° *Toutes choses égales d'ailleurs, l'absorption augmente avec la densité.* — On voit donc qu'avec $\lambda = 0$ on a *des mouvements* possédant toutes les propriétés optiques des rayons X (supposés non réfrangibles et impolarisables). Ces mouvements doivent être assimilés *à une espèce de chocs* instantanés et infiniment rapides.

» *Cas des vibrations longitudinales.* — Quelques physiciens ont supposé que les radiations X étaient des vibrations longitudinales. L'éther est-il susceptible de les propager, *si elles prennent naissance quelque part?* Nous n'en savons rien au juste; mais de là à conclure que les radiations X sont des vibrations longitudinales, il y a très loin. En effet, ces vibrations, si elles existaient, devraient se réfracter aussi bien que les transversales; et l'on pourrait trouver pour l'indice de réfraction une formule analogue à celle pour les vibrations transversales, en prenant pour nouvelle unité V_1 la vitesse dans le vide de ces radiations. Or, dans ce cas, on trouve de nouveau $n = 1$, pour $\lambda = 0$. Le seul critérium, si les vibrations étaient transversales ($\lambda = 0$) ou longitudinales ($\lambda = 0$), serait la mesure de la vitesse de propagation. Mais, pratiquement, il serait illusoire, car la méthode de Foucault, la seule possible aux petites distances, ne leur est pas applicable, à cause de l'absence de la réflexion.

» *Conclusions.* — Si donc l'expérience démontre que la réfraction des rayons X n'est pas rigoureusement nulle, les radiations sont transversales,

---

[1] Dans ma précédente Communication j'ai pris P_1 indépendant de ρ_1, mais la conclusion que j'en ai tirée reste la même avec P_1 proportionnel à ρ_1.

à longueur d'onde infiniment petite : ce sont des *hyper-ultra-violettes*, et les conclusions de ma Note précédente doivent être maintenues. Si, au contraire, la réfraction est absolument nulle, on doit en conclure que $\lambda = 0$, car dans ce cas aussi toutes les propriétés optiques se démontrent théoriquement ; elles seront donc des *radiations limites*. Mais, cela étant démontré expérimentalement, il ne faut pas rejeter l'existence des rayons hyper-ultra-violets. Ils doivent exister. Peut-être par d'autres procédés (phosphorescence des rayons invisibles des sels d'uranium de M. H. Becquerel qui se réfractent et se polarisent), il y a émission de radiations hyper-ultra-violettes, si, je le répète, l'expérience démontre que les tubes de Crookes ne sont pas capables d'en émettre. »

ÉLECTROCHIMIE. — *Procédé de desargentation électrolytique des plombs argentifères*. Note de M. D. **Tommasi**, présentée par M. Moissan.

« Le principe sur lequel est basé ce procédé consiste à électrolyser une solution plombique qui non seulement possède une résistance électrique excessivement faible, mais encore ne donne pas naissance à du peroxyde de plomb (PbO^2), et à prendre l'alliage argentifère lui-même pour anode et un disque métallique inattaquable par le bain pour cathode.

» Sous l'action du courant, le plomb des anodes entre en dissolution et se transporte sous forme de cristaux spongieux sur le disque qui sert de cathode, tandis que tout l'argent contenu dans le plomb, étant insoluble dans le bain, se dépose au fond de la cuve dans un récipient perforé destiné à le recueillir.

» Voici maintenant la marche à suivre pour extraire électrolytiquement l'argent du plomb argentifère.

» On fond le plomb argentifère, puis on le coule dans des moules ayant la forme et l'épaisseur que l'on désire donner aux anodes.

» Cela fait, on suspend chaque anode à l'une des deux tiges métalliques qui se trouvent placées vers la partie supérieure de l'électrolyseur [1].

» Chaque tige métallique est munie d'une vis sans fin et d'écrous. Aux extrémités de ces tiges sont fixées les bornes destinées à relier électriquement les anodes entre elles et le tout au pôle positif de la dynamo.

» Ce dispositif a pour but non seulement de maintenir à une distance déterminée

---

[1] Pour la description de cet appareil, voir les *Comptes rendus* du 18 mai 1896.

les électrodes entre elles, mais encore de pouvoir les rapprocher lorsque cette distance deviendrait trop grande, par suite de l'usure progressive des anodes.

» Le disque qui constitue la cathode ([1]) est placé au milieu des deux anodes et communique au pôle négatif de la dynamo au moyen d'un balai métallique frottant sur son arbre.

» L'électrolyseur étant monté, on y verse le bain ([2]), on ferme le circuit et l'on fait tourner le disque à une vitesse d'un à deux tours à la minute.

» Dès que le courant est établi, le plomb commence à se déposer sur le disque sous forme de petits cristaux spongieux. Lorsque le dépôt plombique a acquis une épaisseur suffisante et que l'on juge convenable de l'enlever, on interrompt le courant et l'on serre les racloirs ([3]).

» Par suite de leur frottement contre les faces du disque le plomb se détache et tombe dans des gouttières inclinées qui l'amènent sur un tamis en toile métallique. Le plomb égoutté est lavé d'abord à l'eau distillée puis soumis à une forte pression.

» Le liquide qui s'écoule est réuni aux eaux de lavage et le tout est évaporé jusqu'à ce que la solution marque 30° Baumé. Après refroidissement on introduit cette solution dans les électrolyseurs au moyen d'une pompe. Quant au plomb comprimé, il est chauffé dans un creuset avec 2 à 3 pour 100 de charbon en poudre et, lorsqu'il est fondu, on le coule en lingots.

» Lorsque les anodes se sont dissoutes on peut, ou les remplacer par de nouvelles anodes, ou bien retirer seulement l'argent qui s'était déposé au fond de la cuve. Dans ce dernier cas on soulève le disque au moyen d'un treuil, puis on retire le récipient perforé qui avait été placé au fond de la cuve au commencement de l'opération et qui renferme tout l'argent abandonné par le plomb argentifère des anodes.

» L'argent recueilli, lavé et séché, est fondu au creuset avec de l'azotate de sodium et un peu de borax puis coulé en lingots ([4]). »

([1]) Ce disque peut être formé par du cuivre, du bronze d'aluminium et même par de la tôle de fer. Contrairement à ce que l'on pourrait croire, la tôle ne déplace pas le plomb de ses solutions salines (acétate double de plomb et de sodium ou de plomb et de potassium); il n'en serait pas de même de la fonte, laquelle précipiterait le plomb à l'état métallique.

([2]) Solution d'acétate double de plomb et de sodium ou de plomb et de potassium.

([3]) Ces racloirs sont formés par deux lames en laiton ou en bronze d'aluminium disposées de telle façon que, par un simple jeu de manivelle, elles puissent se rapprocher ou s'éloigner des faces du disque.

([4]) Le plomb, outre l'argent, renferme également, suivant sa provenance, des quantités variables d'antimoine et d'arsenic, lesquels se déposent au fond de la cuve de l'électrolyseur en même temps que l'argent. Par l'action de l'azotate de sodium, l'antimoine et l'arsenic se transforment en antimoniate et arséniate de sodium, tandis que la totalité de l'argent reste à l'état métallique.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Anomalie magnétique observée en Russie.* Lettre de M. **Moureaux**, communiquée par M. Mascart.

« Koursk, 15 juin 1896.

» .... Le 12 et le 13 juin, j'ai constaté une anomalie extraordinaire, la plus grande qui ait été étudiée jusqu'ici. Sur le territoire d'un village qui se nomme Kotchetovka, situé dans l'arrondissement d'Obojaune, à 30^{km} environ au sud-sud-est de cette ville, par 51° de latitude et 6° 8′ de longitude est de Poulkowa, j'ai déterminé les trois éléments en quinze points compris dans une étendue d'un kilomètre carré environ. Les valeurs extrêmes observées sont :

Déclinaison	+ 58°	et	— 43°
Inclinaison	79°	et	48°
Composante horizontale	0,166	et	0,589

» Ces différences sont excessives; mais ce qui est plus particulièrement remarquable, c'est que la composante horizontale atteint ici une valeur de beaucoup supérieure au maximum de la région équatoriale du globe, qui n'atteint pas 0,4; comme l'inclinaison en ce point ne s'abaisse pas au-dessous de 48°, il en résulte que la force magnétique y atteint une valeur énorme.

» Ce nombre de 0,589 pourra sembler invraisemblable; je l'ai contrôlé par six autres mesures en des points voisins, et qui m'ont donné des valeurs variant de 0,48 à 0,58. J'ai précisé, autant que je l'ai pu, le foyer de cette anomalie; le temps me manque pour en fixer les limites.

» Tout le pays est d'ailleurs troublé à un haut degré; des 75 stations dont je possède actuellement des observations des trois éléments, il y en a très peu dont les valeurs soient normales.

» A Potrovskojé, autre village à 15^{km} au sud du premier, j'ai trouvé : $D = + 52°56'$, $H = 0,09$, $I = 81°45'$; j'ai voulu alors savoir si cette valeur de l'inclinaison était maximum, et je me suis transporté dans la direction du nord magnétique, en observant fréquemment cet élément, jusqu'à le voir diminuer. Le maximum a été 82° 13′; à ce point précis, j'ai mesuré de nouveau la composante horizontale, elle est seulement de 0,079.

» J'emploie constamment le même barreau pour toutes les observations; les déviations produites par ce barreau, qui n'étaient que de 7° 22′ à Kotchetovka, ont atteint 72° 23′ à Pokrovskojé.... »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'acide nitrosodisulfonique bleu foncé.* Note de M. **Paul Sabatier.**

« Comme nous avons eu l'honneur de l'exposer dans une récente Communication, la liqueur obtenue en dissolvant dans l'acide sulfurique concentré une petite quantité d'azotite de sodium sec, réagit immédiatement sur l'oxyde cuivreux pour donner une coloration bleue violacée très intense.

» La teinte ainsi réalisée ne peut être assimilée à aucune de celles, pourtant si variées, que fournissent les composés déjà décrits du cuivre, et l'étude attentive du spectre d'absorption montre qu'il diffère totalement de celui des composés bleus cupro-ammoniacaux, aussi bien que du spectre d'absorption, du bromhydrate cuivrique pourpre que j'avais obtenu il y a quelque temps (*Comptes rendus*, 1894, t. CXVIII, p. 1144 et 1260).

» J'en ai conclu que l'origine de la coloration revient, en partie du moins, à l'acide qui se trouve associé au cuivre dans la combinaison, acide qui doit dériver à la fois du soufre et de l'azote, et dont la couleur propre serait très intense et analogue de celle du composé préparé avec le cuivre.

» Un tel acide n'a jamais été obtenu jusqu'à présent; mais Fremy avait préparé un sel de potassium dont les solutions aqueuses sont bleu violet foncé et auquel on a assigné la formule $AzO(SO^3K)^2$. Ce serait le sel de l'acide nommé *oxysulfazotinique*, ou plutôt *nitrosodisulfonique*.

» Quand on traite par un acide, même dilué, les solutions violettes du sel potassique, elles sont immédiatement décolorées et détruites. Aussi l'acide est-il demeuré inconnu à l'état libre.

» J'ai préparé le sel de potassium d'après les indications opératoires de Raschig (*Ann. der Chemie und Pharm.*, t. CCXLI, 223). Ce sont des cristaux rognonnés jaune orangé ([1]), qui ne tardent pas à se détruire spontanément avec déflagration.

» Leur solution aqueuse saturée est bleu violet foncé, et rappelle le permanganate de potassium; mais elle est encore plus voisine des liqueurs bleues obtenues dans l'action de l'oxyde cuivreux sur l'acide sulfurique

---

([1]) J'ai observé aussi les cristaux bleus à composition variable, signalés par Hantsch et Semple (*Deutsche Chem. Gesell.*, 1895, 2744), qui les considèrent comme une dissolution cristalline du sel violet dans l'oximidosulfonate de potassium incolore.

nitreux. Les spectres d'absorption, sur lesquels nous reviendrons prochainement, sont très voisins, bien que la teinte générale du sel potassique soit un peu plus rose. Ce sont vraisemblablement les sels du même acide inconnu bleu $AzO(SO^3H)^2$.

» Ce dernier n'ayant pu être isolé à partir de son sel potassique, j'ai cherché à le produire par synthèse directe.

» Une première indication est donnée par la formule qui contient

$$AzO + SO^2 + SO^4H^2$$

ou bien

$$AzO + 2SO^2 + H^2O + O.$$

» Dans la préparation des cristaux d'acide nitrosulfurique $AzO^2(SO^3H)$, par l'action de l'anhydride sulfureux sur l'acide azotique fumant refroidi, j'avais observé à deux reprises la formation d'un liquide violet très fugace, se décomposant promptement avec bouillonnement gazeux. Il était d'abord apparu vers la fin de l'opération au voisinage de l'ouverture du vase, là où le gaz sulfureux en excès rencontrait à la fois des produits nitrés, de l'humidité et l'oxygène de l'air.

» Puis aussitôt après la préparation, quand, pour dessécher les cristaux, je les disposai sur une plaque poreuse sous une cloche au-dessus d'acide sulfurique, la coloration violette apparut dans ce dernier pendant quelques instants.

» La possibilité d'une synthèse n'était donc pas douteuse.

» Je tentai de faire agir l'oxyde azotique AzO sur l'acide sulfurique préalablement saturé d'anhydride sulfureux. L'action réalisée dans un vase fermé à l'abri de l'air fut à peu près nulle.

» Mais en faisant arriver le gaz au-dessus du liquide contenu dans un vase large, ouvert et refroidi, où par suite accédaient l'air et l'humidité, on voit des gouttes bleues instables apparaître sur les parois, et dans l'une des expériences le liquide tout entier prit une teinte lilas.

» D'ailleurs le peroxyde d'azote AzO^2 employé dans les mêmes conditions donne seulement de l'acide nitrosulfurique $AzO^2(SO^3H)$.

» Je songeai donc à m'adresser à l'anhydride azoteux, ou tout au moins à un système équivalent $2AzO + O$. Dans l'acide sulfurique saturé de gaz sulfureux et refroidi à 0°, je dirige un mélange d'oxyde azotique et d'air réglé à volumes à peu près égaux. La liqueur demeure incolore, mais donne au voisinage de l'orifice des gouttelettes bleues fugaces, provenant sans doute d'une intervention de l'eau.

» En effet, si au liquide incolore obtenu on ajoute, à l'aide d'un tube effilé plongeant jusqu'au fond du vase, une certaine quantité d'eau, on observe aussitôt l'apparition d'un composé bleu foncé, en même temps qu'un vif dégagement d'oxyde azotique.

» L'addition d'un excès d'eau produit d'ailleurs la décoloration immédiate.

» Il est préférable d'effectuer la réaction avec un acide préalablement dilué à un degré convenable. La concentration la plus favorable à la manifestation du phénomène correspond précisément à l'hydrate $SO^4H^2 + H^2O$, qui est pratiquement réalisé par le mélange de l'acide commercial avec le quart de son volume d'eau. Dans une telle liqueur, préalablement saturée d'anhydride sulfureux et maintenue à zéro, le mélange d'oxyde azotique et d'air détermine au bout de quelque temps un vif bouillonnement, pendant que le liquide se colore en bleu violacé, tellement intense qu'il est à peu près opaque, même en couche peu épaisse.

» Avec des dilutions un peu plus faibles, telles que l'acide commercial additionné de $\frac{1}{5}$ à $\frac{1}{6}$ de son volume d'eau, les résultats sont plus réguliers. On n'observe aucun changement dans la liqueur pendant le passage des gaz, mais le liquide incolore, abandonné à lui-même, se transforme après quelque temps en dégageant de l'acide azotique et développant une coloration bleu violacé très intense.

» La réaction se produit donc en deux phases. Sans doute, on a d'abord [1]

$$(2AzO + O + 2SO^2) + H^2O = 2\underbrace{[AzO(SO^3H)]}_{\text{Incolore.}}.$$

» Puis, après un temps plus ou moins long,

$$2[AzO(SO^3H)] = AzO + \underbrace{AzO(SO^3H)^2}_{\text{Bleu foncé.}}.$$

» Les solutions bleues ainsi obtenues dans l'acide sulfurique se détruisent peu à peu, mais possèdent néanmoins une stabilité bien supérieure à celle du sel potassique anhydre de Fremy et Raschig, car une température de 100°, maintenue pendant une demi-heure, n'a amené qu'une décoloration peu avancée.

---

[1] Je ne préjuge pas pour le moment la nature de la combinaison

$$(2AzO + O + 2SO^2),$$

réalisée dans l'acide sulfurique concentré.

» Dans une prochaine Communication, je poursuivrai l'étude de cet acide et des sels qu'il fournit régulièrement avec divers métaux. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation des alliages d'aluminium par voie de réaction chimique.* Note de M. **Charles Combes**, présentée par M. Friedel.

« Lorsqu'on veut préparer les alliages d'aluminium avec des métaux dont les oxydes sont difficilement réductibles et qu'il n'est pas aisé de se procurer à l'état de pureté, tels que le chrome et le manganèse, par exemple, il est souvent avantageux de procéder par voie de réaction chimique. Il en est de même si l'on ne dispose pas d'un fourneau capable d'atteindre les hautes températures nécessaires pour fondre les métaux peu fusibles.

» On sait que l'aluminium peut réduire les oxydes d'un grand nombre de métaux, ce que la Thermochimie prévoit; mais la réduction s'effectue mal parce que l'aluminium fondu ne mouille pas les oxydes infusibles.

» Aussi M. Moissan a-t-il proposé récemment [1] de projeter un mélange de limaille d'aluminium, avec l'oxyde que l'on se propose de réduire, à la surface d'un bain d'aluminium maintenu en fusion. D'après l'auteur, l'oxyde est réduit à cause de la grande chaleur développée par la combustion d'une partie de la limaille.

» Ce procédé n'est guère avantageux et je ne m'y suis pas arrêté pour les raisons suivantes :

» On ne peut se procurer facilement de grandes quantités de limaille d'aluminium et l'on a tous les inconvénients de la manipulation des corps en poudre.

» La réaction n'est pas quantitative, une partie de la limaille d'aluminium est brûlée.

» La réaction produit de l'alumine, corps infusible qui ne se sépare pas nettement du métal et qui, en tous cas, est perdue.

» Il en est autrement si l'on réduit par l'aluminium un sulfure ou un chlorure métallique, ce qui est possible dans un grand nombre de cas.

» La réaction se passe à la température de fusion de l'aluminium; avec un sulfure, il se produit du sulfure d'aluminium, qui monte à la surface du bain métallique et s'en sépare très nettement. Avec un chlorure, il se

---

[1] *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 1302.

produit du chlorure d'aluminium qui se volatilise. Ces deux substances peuvent d'ailleurs être recueillies et utilisées pour régénérer l'aluminium.

» La réaction est immédiate et intégrale, en sorte que l'on peut calculer à l'avance le taux de l'alliage.

Les données thermochimiques permettent, dans la plupart des cas, de prévoir si la réaction est possible. Elle se passe toujours s'il y a une différence positive notable entre la chaleur de formation du sulfure métallique employé et celle du sulfure d'aluminium. Ainsi, les chaleurs de formation étant pour

	Cal
$Al^{\frac{2}{3}}S$	41,4
NiS	19,4
ZnS	43,0
MnS	45,2

le sulfure de nickel réagit, tandis que les sulfures de zinc et de manganèse ne réagissent pas.

» Les chlorures métalliques peuvent réagir, alors même que leur chaleur de formation est un peu supérieure à celle du chlorure d'aluminium. Ainsi $Al^{\frac{1}{3}}Cl$ exigeant $53^{cal},6$ et $Mn^{\frac{1}{2}}Cl$ 56^{cal}, on obtient cependant un alliage de manganèse avec départ de chlorure d'aluminium.

» En définitive, j'ai pu préparer dans un simple four Perrot de laboratoire, à une température peu supérieure à celle de la fusion de l'aluminium, des alliages des métaux réfractaires tels que le nickel, le manganèse, le chrome, etc.

» Il est à remarquer qu'une partie au moins du sodium, que l'aluminium contient fréquemment, est éliminée par ce traitement. On constate facilement que le sulfure d'aluminium, provenant de l'opération, a une réaction nettement alcaline et l'on peut doser le sodium entraîné.

» *Aluminium-nickel.* — On emploie la matte Bessemer raffinée de nickel, correspondant à la formule NiS et que l'on obtient industriellement très pure. Ce produit a l'avantage d'être moins cher que le nickel métallique et que son oxyde.

» On fond ensemble les quantités voulues d'aluminium et de matte, ou bien on projette la matte par fragments dans le bain d'aluminium. La réaction est immédiate et se fait avec incandescence. J'ai préparé ainsi des alliages contenant jusqu'à 20 pour 100 de nickel. A cette teneur, l'alliage est cassant et cristallise par refroidissement.

» *Aluminium-manganèse.* — On projette par fragments du chlorure manganeux anhydre dans l'aluminium fondu.

» Le chlorure d'aluminium se volatilise rapidement et peut être recueilli dans un

appareil à condensation. A la teneur de 4 pour 100, l'alliage AlMn a une cassure à facettes cristallines comme celle du spiegel.

» *Aluminium-chrome.* — On emploie le sesquichlorure de chrome que l'on projette par fragments dans l'aluminium.

» La réaction est très violente, l'alliage à 7 pour 100 est très cassant et à structure finement cristalline. L'alliage à 13 pour 100 est tout à fait cristallisé et se pulvérise au mortier.

» Je continue l'étude des alliages d'aluminium dont plusieurs m'ont paru doués de propriétés intéressantes au point de vue métallurgique ([1]). »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'action du phosphore sur quelques chlorures métalliques.* Note de M. A. Granger, présentée par M. Troost.

« Dans une Communication précédente ([2]), j'ai décrit la préparation et les propriétés du sesquiphosphure de fer, obtenu en chauffant les chlorures ferreux ou ferrique dans la vapeur de phosphore; j'ai pensé que d'autres chlorures métalliques pouvaient, dans les mêmes conditions, donner naissance à des phosphures, et ce sont les résultats de mes recherches que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie.

» Les chlorures de nickel et de cobalt se comportent comme le chlorure de fer ; au rouge très sombre, le phosphore les transforme en sesquiphosphures de nickel et de cobalt. Il est important de ne pas opérer à température élevée, car si la composition de ces corps n'est pas sensiblement altérée, leur structure cristalline disparaît presque totalement lorsque l'on dépasse le rouge sombre.

» Le sesquiphosphure de nickel est gris, à éclat graphitique et très friable, il possède une structure cristalline et schisteuse très marquée.

» Le sesquiphosphure de cobalt est noir, doué de l'éclat métallique, se laissant facilement briser et donnant une poussière cristalline.

» Ces deux corps ne sont pas magnétiques. Les acides chlorhydrique et azotique, l'eau régale, sont sans action. Le chlore ne les attaque qu'au voisinage de la température de fusion du verre vert. On peut les chauffer au rouge sombre, au contact de l'air, sans les décomposer ou les altérer; au rouge vif, dans la flamme du chalumeau à gaz d'éclairage, ils perdent du phosphore et laissent un résidu métallique fondu quand on fait l'expérience avec le sesquiphosphure de nickel.

([1]) Travail fait au laboratoire de l'École de Physique et de Chimie industrielles.

([2]) *Comptes rendus,* t. CXXII, p. 936.

» Pour faire l'analyse de ces composés, on traite ces corps réduits en poudre fine par la potasse, à laquelle on ajoute, peu à peu, du brome en quantité suffisante pour colorer la liqueur en rouge. On fait alors digérer au bain-marie pendant deux heures, puis on ajoute par petites portions de l'acide sulfurique, étendu de son volume d'eau, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de vapeurs de brome et l'on évapore à sec. Après refroidissement, on arrose la masse avec de l'acide sulfurique concentré en excès, et l'on chauffe au bain de sable tant qu'il se dégage des vapeurs acides. On neutralise par l'ammoniaque, après avoir repris par l'eau, et l'on verse dans une solution d'oxalate d'ammonium.

» On précipite le cobalt à l'état métallique, par électrolyse, avec un courant d'environ 2 ampères au début, que l'on pousse jusqu'à 3,5 à la fin de l'opération. La liqueur est ensuite additionnée de brome, évaporée à sec, reprise par l'eau et traitée par la liqueur magnésienne.

	Trouvé.	Calculé pour Ni^2P^3.
Nickel	56,18	55,93
Phosphore	43,26	44,07

		Calculé pour Co^2P^3.
Cobalt	55,36	55,93
Phosphore	43,68	44,07

» Chauffés dans les mêmes conditions, les chlorures mercurique et stannique et le chlorure de cadmium ne m'ont donné aucun résultat; les chlorures d'or et d'argent ont donné de l'or et de l'argent métalliques.

» Le chlorure cuivrique est d'abord réduit à l'état de chlorure cuivreux, puis transformé en biphosphure de cuivre si la température ne s'élève pas jusqu'au rouge sombre; j'ai décrit précédemment le biphosphure de cuivre. Si la température vient à s'élever au rouge sombre, on trouve un phosphure cristallisé, dont l'aspect rappelle à s'y méprendre le corps déjà cité CuP^2, mais dont l'analyse montre la composition différente. Tandis que CuP^2 contient 50,40 de cuivre, ce corps en contient 70,28, ce qui ne correspond à aucune formule simple; étant donnée la facilité avec laquelle se détruisent les phosphures de cuivre, il vaut mieux le considérer comme un produit de la décomposition, soit de CuP^2, soit plutôt de Cu^2P^2 dont il se rapproche par sa composition. »

THERMOCHIMIE. — *Mesure d'une chaleur d'éthérification par l'action du chlorure d'acide sur l'alcool sodé*. Note de M. **J. Cavalier**, présentée par M. Troost.

« Dans son Mémoire sur la formation des éthers au point de vue thermique [1], M. Berthelot a indiqué plusieurs méthodes qui permettent, dans un très grand nombre de cas, de déterminer les chaleurs d'éthérification.

» Depuis, le nombre de telles déterminations a été fort restreint, au moins pour les éthers des acides inorganiques.

» Je me suis proposé de rechercher la chaleur de formation des *phosphates trialcooliques* neutres, à partir de l'acide et de l'alcool. Je ne pouvais, pour cela, employer ni l'éthérification directe (l'acide phosphorique, comme la plupart des acides polybasiques, donne ainsi un éther acide monoalcoolique), ni la saponification de l'éther neutre, celle-ci ne détachant assez facilement qu'un seul des trois groupements alcooliques. Restait l'action du chlorure d'acide correspondant, c'est-à-dire de l'oxychlorure de phosphore sur l'alcool; mais précisément à cause de la nature polybasique de l'acide phosphorique, on pouvait craindre une réaction complexe et la formation, à côté de l'éther neutre, des chlorures des acides éthérés, mono et dialcooliques.

» J'ai obtenu, au contraire, un résultat très net en faisant réagir l'oxychlorure, non pas sur l'alcool éthylique, mais sur l'alcool sodé.

» Celui-ci est préparé d'abord en dissolvant un poids connu de sodium dans de l'alcool absolu bien exempt d'eau (1 atome de sodium dans $12C^2H^6O$ environ); après refroidissement, on ajoute la quantité correspondante d'oxychlorure; la réaction est très vive, immédiate; du chlorure de sodium amorphe se précipite, et la liqueur renferme une solution de phosphate triéthylique dans l'alcool absolu. La réaction

$$POCl^3 + 3C^2H^5ONa = PO^4(C^2H^5)^3 + 3NaCl$$

est intégrale, au moins à $\frac{1}{100}$ près; il ne se forme pas de phosphate de sodium et, par suite, pas de chlorure d'éthyle. Je m'en suis assuré en recueillant le précipité insoluble dans l'alcool absolu, le lavant à l'éther anhydre et l'analysant : il ne renfermait pas de phosphore en quantité dosable et j'y ai

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. IX, p. 289.

retrouvé les 0,986 du chlorure employé. Quant à la liqueur séparée par filtration du chlorure de sodium, après évaporation de l'alcool et de l'éther, elle était constituée uniquement par du phosphate triéthylique $PO^4(C^2H^5)^3$ qui a distillé à température fixe (116° sous 30^{mm} de pression) sans résidu; j'en ai vérifié la pureté par une combustion. (Trouvé : C, 39,13 pour 100; H, 8,60 pour 100. Calculé : C, 39,56 pour 100; H, 8,24 pour 100.)

» La réaction se prête donc bien à des mesures calorimétriques.

» Celles-ci comprenaient d'abord la mesure de la chaleur de dissolution du sodium dans l'alcool pour la dilution indiquée plus haut. La réaction est effectuée dans une petite bouteille de platine complètement plongée dans un calorimètre d'un litre renfermant 850^{gr} d'eau; l'hydrogène produit avant de s'échapper se refroidit dans un serpentin de verre mince de $1^m,50$ de développement.

» Trois expériences m'ont donné $43^{Cal},00$, $42^{Cal},31$, $42^{Cal},83$; moyenne : $42^{Cal},88$. Donc

Na sol. + 12 C^2H^6O liq., dégagé.................. $42^{Cal},88$ (¹).

» L'action de l'oxychlorure de phosphore sur l'alcool sodé ainsi produit est ensuite effectuée dans la même bouteille de platine, fermée par un bouchon de liège. La réaction étant très violente, on évite une explosion possible en répartissant l'oxychlorure, exactement pesé, entre trois petites ampoules de verre mince, fermées à la lampe, que l'on brise successivement avec un agitateur passant à frottement dur dans le bouchon.

» Trois expériences m'ont donné les nombres $109^{Cal},73$, $110^{Cal},15$, $109^{Cal},45$; moyenne : $109^{Cal},17$. Donc

$POCl^3$ liq. + $3C^2H^5ONa$ diss. = $PO^4(C^2H^5)^3$ diss. + 3NaCl sol.... $+109^{Cal},77$

» J'ai ensuite dissous du phosphate triéthylique pur dans l'alcool absolu, pour une concentration voisine de celle employée dans les réactions précédentes; j'ai trouvé pour la dissolution d'une molécule : $-0^{Cal},20$.

(¹) Ce nombre ($42^{Cal},88$) s'accorde parfaitement avec ceux trouvés par M. de Forcrand (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6ᵉ série, t. III, p. 135) pour des concentrations voisines :

	Cal
Na sol. + 11 C^2H^6O liq.	42,69
Na sol. + 21 C^2H^6O liq.	44,37

d'où, par interpolation,

Na sol. + 12 C^2H^6O liq. 42,86

» Des nombres précédents on tire

$POCl^3$ liq. + 3 Na sol. + 3 C^2H^6O liq.
= $PO^4(C^2H^5)^3$ liq. + 3 NaCl sol. + 3 H gaz. .... $+238^{Cal},59$

» Le chlorure de sodium ainsi produit est amorphe, sa dissolution dans l'eau (1 NaCl dans 4^{lit} d'eau) m'a donné pour une molécule : $-1^{Cal},27$ et $-1^{Cal},29$; moyenne : $-1^{Cal},28$, nombre très voisin de celui obtenu par M. Berthelot pour le chlorure de sodium cristallisé ($-1^{Cal},10$).

» En m'appuyant sur les nombres suivants, déjà connus :

Na sol. + Aq. = NaOH diss. + H gaz.................	$+\ 43^{Cal},4$	(Thomsen)
$POCl^3$ liq. + 3 NaOH diss. = PO^4H^3 diss. + 3 NaCl diss.	$+115,8$	(Berthelot)
PO^4H^3 diss. » = PO^4H^3 crist. » ...	$-\ 2,67$	(Joly)

je puis calculer

PO^4H^3 crist. + 3 C^2H^5OH = 3 H^2O liq. + $PO^4(C^2H^5)^3$ liq......... $-\ 9^{Cal},4$

» L'éthérification complète de l'acide phosphorique par l'alcool éthylique correspond ainsi à une absorption de chaleur de $9^{Cal},4$, ou pour un seul C^2H^5, en moyenne, $3^{Cal},1$. Ce chiffre est comparable à ceux obtenus dans la formation des éthers organiques, de l'acétate d'éthyle, par exemple, qui est produit à partir de l'acide et de l'alcool, avec absorption de chaleur ($-2^{Cal},0$).

» Le procédé que j'ai employé dans ce cas spécial pour déterminer une chaleur d'éthérification, l'action du chlorure d'acide sur l'alcool sodé, me paraît susceptible de généralisation. Il sera particulièrement utile lorsque l'éthérification et la saponification directes et à peu près complètes seront impossibles, et lorsque le chlorure d'acide réagira sur l'alcool, ou bien trop lentement, ou bien d'une façon trop complexe. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acétal et l'acétal monochloré.* Note de M. Paul Rivals.

« J'ai déterminé, par la méthode de la bombe calorimétrique, les chaleurs de combustion de l'acétal et de l'acétal monochloré :

» *Acétal.* Le corps rectifié à point fixe (104°) et pur m'a donné :

Chaleur de combustion pour 1^{gr}..................................	$+\ 7802^{Cal}$
» pour 1 molécule à volume constant...........	920,7
» » à pression constante..........	923,2
Chaleur de formation à partir des éléments de l'acétal liquide..........	$+\ 125,6$

Chloracétal : Le corps pur, préparé par l'action de l'éthylate de sodium sur l'éther bichloré de Lieben m'a donné :

Chaleur de combustion pour 1^{gr}	$+5825^{Cal}$
» pour 1 molécule à volume constant	888,31
» » à pression constante	889,70
Chaleur de formation à partir des éléments du chloracétal liquide	+ 129,7

» De ces résultats et de ceux que j'ai donnés précédemment relativement à la chaleur de formation de l'aldéhyde monochloré, on déduit les relations suivantes :

$$C^2H^4O \text{ liq.} + Cl^2 = C^2H^3ClO \text{ liq.} + HCl \text{ gaz} \ldots\ldots \quad +28^{Cal},3$$

$$C^6H^{14}O^2 \text{ liq.} + Cl^2 = C^6H^{13}ClO^2 \text{ liq.} + HCl \text{ gaz} \ldots\ldots \quad +26^{Cal},1$$

Ces quantités de chaleur sont égales, aux erreurs d'expérience près; en d'autres termes, la chaleur de formation du chloracétal à partir de l'aldéhyde monochloré et de l'alcool est égale sensiblement à la chaleur de formation de l'acétal à partir de l'aldéhyde,

$$C^2H^4O \text{ liq.} + 2C^2H^6O \text{ liq.} - H^2O \text{ liq.} = C^6H^{14}O^2 \text{ liq} \ldots\ldots \quad -2^{Cal},3$$

$$C^2H^3ClO \text{ liq.} + 2C^2H^6O \text{ liq.} - H^2O \text{ liq.} = C^6H^{13}ClO^2 \text{ liq} \ldots\ldots \quad -4^{Cal}$$

» Ainsi, la substitution du chlore dans l'aldéhyde ne paraît pas avoir d'influence thermique appréciable sur la formation des dérivés éthyliques de l'aldéhyde. Il n'en est plus de même, comme je vais le montrer, pour l'acide acétique et ses dérivés éthyliques. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les éthers éthyliques des acides acétiques chlorés.* Note de M. **Paul Rivals.**

« L'accroissement d'énergie acide développé dans l'acide acétique par la substitution du chlore à l'hydrogène ne se manifeste pas seulement dans la formation thermique des chloracétates alcalins et ammoniacaux. Il se retrouve, comme je l'ai montré, dans la formation des amides et aussi dans la formation des éthers. Par là encore, les acides acétiques chlorés se différencient de l'acide acétique et se rapprochent de l'acide formique, c'est-à-dire des acides organiques forts, ainsi qu'il résulte des déterminations que j'ai effectuées.

» *Éther chloracétique.* — Le corps pur, distillé à point fixe (144°,5), a été brûlé dans la bombe calorimétrique en présence d'acide arsénieux.

Chaleur de combustion pour 1gr	Cal +4029,1
Chaleur de combustion pour 1 molécule à volume constant	+ 493,56
Chaleur de combustion pour 1 molécule à pression constante	+ 493,85
Chaleur de formation à partir des éléments de l'éther liquide	+ 129,75

» On déduit pour la réaction de substitution :

$C^4H^8O^2$ liq. + Cl^2 = $C^4H^7ClO^2$ liq. + HCl gaz . . . . . . + 35,6

» *Éther dichloracétique.* — Le corps pur, rectifié à point fixe (157°), m'a donné les résultats suivants :

Chaleur de combustion pour 1gr	Cal +2951
Chaleur de combustion pour 1 molécule à volume constant et à pression constante	+ 463,31
Chaleur de formation à partir des éléments de l'éther dichloracétique liquide	+ 130,7

» Substitution du chlore à l'hydrogène :

$C^4H^8O^2$ liq. + $2Cl^2$ = $C^4H^6Cl^2O^2$ liq. + 2HCl . . . . . . + 57,5 = $28^{Cal},75 \times 2$

» *Éther trichloracétique.* — Ce corps, très riche en chlore, brûle difficilement. J'ai dû, pour absorber les dernières traces de chlore, employer un dispositif assez compliqué qui laisse peut-être quelque incertitude sur les résultats obtenus [1]. J'ai préféré déduire la chaleur de formation de l'éther trichloracétique de la chaleur dégagée dans la décomposition du chlorure de trichloracétyle par l'alcool absolu. J'ai suivi point par point la méthode décrite par M. Berthelot, pour établir la chaleur de formation de l'éther acétique.

» Tous calculs faits, j'ai obtenu le résultat suivant :

$C^2Cl^3O^2H$ sol. + C^2H^6O liq. = $C^4H^5Cl^3O^2$ liq. + H^2O liq. . . . . . . $+2^{Cal}$

» On déduit des nombres donnés plus haut et des déterminations de M. Berthelot (*Ann. des Longitudes pour* 1895) :

» Pour l'éther chloracétique,

$C^2H^3ClO^2$ liq. + C^2H^6O liq. = $C^4H^7ClO^2$ liq. + H^2O liq. . . . . . . $+3^{Cal}$

---

[1] J'ai trouvé : chaleur de combustion de l'éther trichloracétique à volume constant $+444^{Cal},28$; chaleur de formation à partir des éléments de l'éther liquide $+118^{Cal}$; on en déduit, pour la réaction de substitution :

$C^4H^8O^2$ liq. + $3Cl^2$ = $C^4H^5Cl^3O^2$ liq. + 3HCl gaz . . . . . . $+69^{Cal} = 23^{Cal} \times 3$

» Pour les éthers acétique et formique,

$C^2H^4O^2$ sol. + C^2H^6O liq. = $C^4H^8O^2$ liq. + H^2O liq .... $-2^{Cal},4$
CH^2O^2 sol. + C^2H^6O liq. = $C^3H^6O^2$ liq. + H^2O liq .... $+4^{Cal},4$

» Ces comparaisons mettent bien en évidence la relation générale énoncée ci-dessus. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'hydrazine sur les acides glyoxyliques de la série aromatique.* Note de M. L. **Bouveault**, présentée par M. Friedel.

« Afin de régulariser la décomposition des acides glyoxyliques de la série aromatique en aldéhydes et acide carbonique, j'ai cherché à transformer leur carbonyle en un groupement plus solide, pouvant résister à l'élévation de température nécessaire pour chasser l'acide carbonique.

» L'hydroxylamine semblait devoir se prêter à cette réaction, mais en réalité, la décomposition des oximes des acides glyoxyliques est accompagnée de perte d'eau, et au lieu de l'oxime de l'aldéhyde, d'où l'on aurait pu régénérer cette dernière, on obtient le nitrile correspondant qui ne peut fournir que son acide

$$\underset{\underset{\text{AzOH}}{\|}}{\text{R} - \text{C}} - \text{CO}^2\text{H} = \text{R} - \text{CAz} + \text{H}^2\text{O} + \text{CO}^2.$$

» Je me suis donc adressé à l'hydrazine, dont j'ai fait réagir le sulfate sur les acides glyoxyliques dissous dans deux molécules de soude. On chauffe pendant quelques instants à l'ébullition et l'on décompose la solution refroidie par l'acide chlorhydrique. Il se précipite un acide cristallisé et jaune, légèrement soluble dans l'eau bouillante, presque insoluble dans les dissolvants neutres.

$$2(\text{R} - \text{CO} - \text{CO}^2\text{Na}) + \text{SO}^4\text{H}^2, \text{Az}^2\text{H}^4 = \text{SO}^4\text{Na}^2 + \text{R} - \overset{\text{CO}^2\text{H}}{\underset{\underset{\text{Az}}{\|}}{\overset{|}{\text{C}}}} \underset{\text{———}}{} \overset{\text{CO}^2\text{H}}{\underset{\underset{\text{Az}}{\|}}{\overset{|}{\text{C}}}} - \text{R} + 2\text{H}^2\text{O}.$$

» Tous ceux de ces acides que j'ai analysés contenaient une molécule d'eau de cristallisation qu'ils ne perdent pas à 100°; ils répondent par suite à la formule générale

$$\text{R} - \underset{\underset{\text{CO}^2\text{H}}{|}}{\text{C}} = \text{Az} - \text{Az} = \underset{\underset{\text{CO}^2\text{H}}{|}}{\text{C}} - \text{R} + \text{H}^2\text{O}.$$

» Quand on chauffe ces acides avec précaution, ils perdent leur eau vers 150°, puis, à une température quelque peu supérieure, ils commencent à perdre de l'acide carbonique; la décomposition est totale quand on les a maintenus pendant une heure à 180°-200°.

$$\underset{\displaystyle CO^2H}{\mathrm{R - \overset{}{C}}} = \mathrm{Az - Az} = \underset{\displaystyle CO^2H}{\mathrm{C}} - \mathrm{R} = 2\mathrm{CO}^2 + \mathrm{R - CH = Az - Az = CH - R}$$

» Les hydrazones ainsi obtenues sont de beaux corps, généralement colorés en jaune et très aisément cristallisables. Celles qui sont dérivées des hydrocarbures aromatiques les plus simples distillent dans le vide sans décomposition, ce que ne font pas celles qui dérivent des éthers de phénols.

» Si l'on distille ces hydrazones à la pression ordinaire, elles se décomposent en azote et stilbènes substitués; cette réaction, découverte par M. Curtius sur l'hydrazone de l'aldéhyde benzylique, peut être généralisée et servir de préparation aux divers stilbènes, car toutes les réactions que je viens de décrire se font avec de très bons rendements.

» J'espérais que l'ébullition de ces hydrazones avec l'acide sulfurique étendu aurait régénéré le sulfate d'hydrazine et mis en liberté les aldéhydes. L'acide, à 15 pour 100, est sans action à la température d'ébullition; un acide plus concentré dissout les hydrazones sans les dédoubler. On arrive cependant au but en chauffant ces hydrazones à 140°-150°, en tube scellé, avec l'acide sulfurique à 15 pour 100; mais une partie de l'aldéhyde est détruite et les rendements sont mauvais.

» L'acide phénylglyoxylique m'a fourni l'acide hydrazone-phénylglyoxylique; il fond à 179°, en se décomposant et en donnant la benzylidène-hydrazone déjà décrite par M. Curtius.

» L'acide para-crésylglyoxylique fournit de même une hydrazone, fusible à 200°; la décomposition de cette dernière donne l'hydrazone de l'aldéhyde para-toluique, peu soluble dans l'éther et fondant à 154°, que la distillation à l'air libre dédouble aisément en azote et para-diméthylstilbène, déjà décrit par plusieurs auteurs; il forme de belles lamelles blanches, fusibles à 176°-177°.

» L'acide anisoylglyoxylique conduit de même à un acide hydrazoné, que la décomposition pyrogénée transforme en hydrazone. J'ai obtenu, à côté de l'hydrazone de l'aldéhyde anisique, fusible à 168° et presque insoluble dans l'éther, une petite quantité d'une hydrazone isomérique, soluble

dans l'éther, fusible à 152°, qui est celle de l'aldéhyde méta-méthoxybenzylique ; elle est, en effet, différente de celle de l'aldéhyde ortho-méthoxybenzylique, qui fond à 141°. Ce fait montre que, dans l'action sur l'anisol, une petite partie du groupement $CO - CO^2C^2H^5$ se place en *méta* par rapport au méthoxyle.

» Enfin, l'acide vératroylglyoxylique donne une hydrazone fusible à 184°, avec décomposition ; l'hydrazone de l'aldéhyde vératrique fond à 190°. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la constitution de l'acide campholénique inactif.* Note de MM. **Guerbet** et **A. Béhal**, présentée par M. Friedel.

« L'acide campholénique inactif, découvert par l'un de nous ([1]), se prépare au moyen du camphre en passant par la camphoroxime et le nitrile campholénique. En vertu du peu de violence des réactions qui lui donnent ainsi naissance, il est permis de penser que le noyau du camphre a été respecté ; aussi la constitution de cet acide présente-t-elle un grand intérêt.

» L'oxydation de l'acide campholénique inactif par l'acide nitrique a donné ([2]) les acides isobutyrique, diméthylsuccinique dissymétrique, un acide $C^7H^{12}O^4$, qui est vraisemblablement l'acide diméthylglutarique, et enfin de l'acide hydrocamphoronique. Plus tard, M. Tiemann ([3]) est arrivé par une autre voie aux mêmes produits d'oxydation.

» D'autre part, nous avons trouvé ([4]) que l'acide campholénique, chauffé en présence d'une trace de sodium, se décompose en donnant le campholène C^9H^{16} et de l'acide carbonique. Or, la constitution du campholène a été établie par l'un de nous ([5]) ; ce carbure est un tétrahydropseudocumène. L'acide campholénique est donc un dérivé du triméthylbenzène 1.3.4.

» Nous venons aujourd'hui ajouter de nouveaux faits venant à l'appui de cette constitution qui semble en contradiction avec les résultats de l'oxydation.

([1]) Béhal, *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 841.
([2]) Béhal, *C. R.*, t. 121, p. 465.
([3]) Tiemann, *Berichte der deutsch. Chem. Gesellschaft*, t. XXVIII, p. 2166.
([4]) Béhal, *C. R.*, p. 800; 1894.
([5]) Guerbet, *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. IV, p. 345.

» MM. Einhorn et Willstätter (1) ont montré que l'acide Δ_1 tétrahydroparatoluique, chauffé en tube scellé avec du brome, se transforme en acide paratoluique, par perte de quatre atomes d'hydrogène éliminés à l'état d'acide bromhydrique.

» Nous avons effectué la même réaction sur l'acide campholénique et nous avons obtenu un acide que nous avons purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool à 60°.

» L'analyse et la détermination de la densité de vapeur de ce corps lui assignent la formule $C^{10}H^{12}O^2$. Il fond à 106° et bout à 300°-302° (corrigé) en se décomposant un peu.

» Son amide fond à 183°.

» Les propriétés de cet acide se rapprochent de celles attribuées à l'acide diméthyl-1.3.-phénéthyloïque 4 (2). Le point de fusion de cet acide serait 102°, son point d'ébullition 265° (non corrigé) (3) et son amide fondrait à 183°.

» Nous avons préparé cet acide par les deux méthodes connues et nous avons trouvé qu'il fond à 106° et bout à 300-302° comme l'acide résultant de la déshydrogénation de l'acide campholénique. L'apparence cristalline des deux corps est la même, ainsi que leur solubilité dans les dissolvants.

» Les amides de ces acides fondent tous deux à 183°. Ils se subliment facilement, présentent le même aspect cristallin et se comportent de même envers les dissolvants, eau, alcool, éther, éther de pétrole. Ces deux acides sont donc identiques. L'acide campholénique serait, d'après cela, un acide tétrahydrodiméthyl-1.3.-phénéthyloïque 4, comme l'un de nous l'a supposé (4), et il n'y aurait d'incertitude que sur la position de la liaison éthylénique.

```
            CH²      C — CH³
CH³ — CH<              >C — CH² — CO²H.
            CH²      CH²
```

» Supposons un moment que, pour établir la formule de constitution de l'acide campholénique, nous ne tenions compte que de nos expériences. Nous avons trouvé que le campholène est un dérivé du pseudocumène (triméthylbenzène 1.3.4). Cette prévision nous a amenés à concevoir l'acide campholénique comme un acide tétrahydropseudocumènecarbonique et l'oxydation au moyen du brome vérifie pleinement cette conception. Nous serions d'après cela en droit de regarder comme démontrée d'une façon absolue la constitution de l'acide campholénique, et de là à celle du camphre il n'y aurait qu'un pas à faire. Or, l'oxydation de l'acide campholénique est en complet désaccord avec la formule tirée de ces déduc-

(1) Einhorn et Willstætter, *Liebig's Annalen*, t. CCLXXX, p. 89.

(2) Claus, *Journal für pracktische Chemie* (2), t. XLI, p. 487.

(3) Il doit y avoir eu une erreur d'impression dans la donnée de ce chiffre.

(4) A. Béhal, *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 858.

tions; on serait donc amené à penser que l'oxydation par le brome a produit une transposition moléculaire et que l'acide campholénique ne correspond pas au campholène. En vue de vérifier cette hypothèse, nous avons oxydé le campholène par l'acide nitrique et nous avons trouvé que le produit principal de l'oxydation était l'acide diméthylbutanedioïque 2.2 (diméthylsuccinique dissymétrique). D'après cette expérience, le campholène doit correspondre à l'acide campholénique et nous arrivons à ces conclusions qu'il y a transposition moléculaire dans l'oxydation au moyen de l'acide azotique, ou bien que le campholène et l'acide campholénique subissent des transpositions moléculaires conduisant à la même chaîne carbonée sous l'influence de réactifs divers (SO^4H^2, HI et Br).

» Examinons la première hypothèse : l'oxydation est considérée aujourd'hui comme une des meilleures méthodes pour établir la constitution d'un corps et l'on admet qu'elle ne produit jamais de transposition moléculaire.

» Nous avons recherché si l'on devait admettre ce principe comme absolu et nous avons trouvé quelques exemples de transposition ou de liaisons du carbone avec le carbone effectuées sous l'influence des réactifs oxydants. Signalons la formation en petite quantité de l'acide benzoïque dans l'oxydation du benzène, de l'acide phtalique dans l'oxydation de l'acide benzoïque ([1]); la formation d'acide triméthylacétique dans l'oxydation du tétraéthyléthylène ([2]); la formation de la tétraméthylbenzidine, obtenue en oxydant la diméthylaniline sous l'influence du bioxyde de plomb, et de l'acide acétique ([3]); la formation de cette même tétraméthylbenzidine en oxydant le violet hexaméthylé par ces mêmes réactifs ([4]); la formation de la xanthone en distillant le phénol avec de l'oxyde de plomb ([5]).

» L'oxydation est donc susceptible de produire des transpositions moléculaires.

» Or, dans le cas de l'acide campholénique et du campholène qui possèdent tous deux une liaison éthylénique, on peut supposer qu'il se forme

---

([1]) Carius, *Liebig's Ann.*, t. CXLVIII, p. 50 et 72.
([2]) Boutleroff, *Journ. Soc. chim. russe*, t. II, p. 219.
([3]) Lauth, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. V, p. 58.
([4]) Prud'homme, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XV, p. 780.
([5]) Graebe, Behr et Van Dorp, *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XXII, p. 301.

d'abord une pinacone qui, passant par déshydratation à l'état de pinacoline, amènerait finalement, par oxydation, la transposition d'un groupe méthyle.

» En résumé, si l'on écarte les indications données par oxydation, la formule du camphre, qui découle de nos expériences et qui a été proposée par M. Bouveault, explique très bien les faits. La formation du cymène et du tétrahydropseudocumène devient naturelle, et ne l'est point dans l'hypothèse de Bredt; mais nous pensons que seule la synthèse permettra de trancher définitivement la question. »

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la valeur nutritive des farines et sur les conséquences économiques d'un blutage exagéré.* Note de M. **Balland.**

« Dans une suite de recherches présentées à l'Académie en 1883 et 1884, j'ai établi : 1° que les farines en cours de mouture présentent, suivant les passages, une composition chimique différente; 2° que les farines les mieux blutées étant les plus pauvres en matières azotées, en matières grasses et en matières minérales (phosphates), sont aussi les moins nutritives; 3° qu'au même taux d'extraction, la mouture par cylindres donne des farines moins complètes que la mouture par meules et qu'il y a avantage à employer concurremment les deux systèmes. Je n'ai pas à revenir sur ces faits, confirmés à nouveau, au point de vue physiologique, il y a deux mois, par de curieuses expériences de M. Boutroux [1]; mais je crois devoir ajouter quelques développements en ce qui concerne les farines de l'armée, dont je me suis plus spécialement occupé. On sait que la mouture militaire retire de 100^{kg} de blé nettoyé : 80^{kg} de farine, dont 68^{kg} à 70^{kg} en farine de premier jet et 12^{kg} à 10^{kg} en farine de remouture. Voici la composition de ces divers produits pour une mouture qui a fourni assez exactement 70 pour 100 de farine de premier jet et 10 pour 100 de remouture, dont 6 pour 100 avec les premiers gruaux et 4 pour 100 avec les derniers :

---

[1] *Recherches sur la valeur nutritive du pain fait avec des farines de meules et avec les farines de cylindres,* par MM. Léon Boutroux, professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Besançon, et Adrien Boutroux, officier d'administration des Subsistances militaires (*Annales d'Hygiène publique et de Médecine légale,* avril 1896).

	Farine de 1er jet. (70 % de blé.)	Remouture. 1ers gruaux. (6 % de blé.)	2es gruaux. (4 % de blé.)	Farine des passages réunis. (80 % de blé.)
Eau	12,50	12,30	12,30	12,20
Matières azotées (1)	11,08	11,96	13,43	11,25
» grasses	1,25	2,60	3,25	1,40
» amylacées	74,21	71,39	68,67	74,13
Cellulose	0,32	0,57	0,99	0,34
Matières salines	0,64	1,18	1,46	0,68
	100,00	100,00	100,00	100,00

» On voit que la remouture des derniers gruaux donne une farine plus nutritive que la farine de premier jet; elle renferme, il est vrai, trois fois plus de cellulose et moins de matières amylacées, mais elle est plus riche en matières azotées et en matières grasses. Le rapport de ces deux éléments à la matière amylacée se rapproche ainsi davantage de la ration physiologique, d'où il résulte que cette farine constitue un aliment plus complet que la farine de premier jet. Les hygiénistes admettent, en effet, qu'il faut à un homme ordinaire, pour l'entretien journalier de son organisme, environ 120gr de matières azotées et 560gr de matières hydrocarbonées, dont 60gr de graisse. Or, on s'écarterait moins de ces proportions en utilisant la farine du dernier passage de préférence à la farine du premier, où la matière amylacée est manifestement en excès par rapport aux matières grasses et azotées. Mais l'emploi des basses farines seules ne doit pas être toléré, car l'excès de cellulose non assimilable qu'elles renferment serait une gêne pour l'estomac et un embarras pour l'intestin; leur mélange avec les farines-fleurs est, au contraire, justifié, car elles apportent à ces dernières, avec les matières salines, grasses et azotées, la cellulose qui leur manque, élément nécessaire au travail de la digestion, parce qu'il facilite par sa présence la division et l'assimilation des matières protéiques, des graisses et des sucres. Il est indéniable que l'assimilation d'un aliment est en rapport avec la quantité de cellulose qu'il renferme. C'est pourquoi les

(1) Il s'agit des matières azotés totales, dosées par le procédé Kjeldahl. Le dosage du gluten seul est rigoureusement insuffisant pour comparer entre elles des farines blutées à des taux différents.

Les matières amylacées comprennent les matières sucrées normales de la farine et une partie des matières cellulosiques qui sont transformées en sucre par les réactifs que j'emploie de préférence pour le dosage de la cellulose résistante. Cette dernière est obtenue sous la forme d'une matière blanche inerte, très légère.

farines-fleurs sont plus assimilables que les farines bises : elles laissent beacoup moins de déjections; mais il ne faudrait pas en conclure qu'elles sont plus nutritives.

» Les pertes résultant d'un blutage exagéré du blé seraient désastreuses pour la France qui est le pays du monde où l'on consomme le plus de pain. Si l'on veut bien se reporter au Tableau précédent, on verra qu'avec la farine blutée à 70 pour 100 on retire de 1^{kgr} de blé :

Matières azotées	$\overset{gr}{77,56}$
» grasses	8,75
» minérales	4,48

alors qu'avec la farine blutée à 80 pour 100 on obtient :

Matières azotées	$\overset{gr}{90,00}$
» grasses	11,20
» minérales	5,24

c'est-à-dire qu'il faudrait 812^{gr} de la première farine pour fournir les éléments contenus dans 800^{gr} de la seconde, soit 1^{kg},160 de blé au lieu de 1^{kg}. La consommation annuelle de l'armée, qui est d'environ 164 240 quintaux de blé serait ainsi portée à 190 518 quintaux (190 518 quintaux) et, si des taux d'extraction de 65 à 70 pour 100 venaient à se généraliser dans nos campagnes, les 97 millions de quintaux de blé [1] nécessaires à la France ne suffiraient plus. Pour combler le déficit, il faudrait, à moins de faire un plus fort appel à l'étranger, revenir au méteil, au seigle et au sarrazin qui disparaissent de plus en plus de nos cultures. Le moment, d'ailleurs, serait mal venu pour pousser la meunerie à des blutages excessifs. Il n'est pas superflu de rappeler que, à l'heure qu'il est, la France entière ne consomme pas en moyenne plus de 31^{kg} à 32^{kg} de viande par année et par habitant [2], soit moins de 90^{gr} par jour, représentant seulement 18^{gr} de matières azotées, et je montrerai prochainement à l'Académie que ces matières, dont le rôle est capital dans l'alimentation, vont, depuis plusieurs années, en décroissant progressivement dans nos blés indigènes et nos blés d'Algérie. »

---

(1) 125 millions d'hectolitres à raison de 77^{kg} à 78^{kg} l'hectolitre.

(2) Grandeau, *L'Alimentation de l'homme et des animaux domestiques;* t. I, p. 2. Paris, Firmin-Didot. 1893.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur le mécanisme chimique de la réduction des azotates et de la formation de matières azotées quartenaires dans les plantes.* Note de M. A. **Bach**, présentée par M. Schützenberger.

« On sait que l'azote des matières azotées élaborées par les plantes provient, en grande partie, des azotates du sol qui subissent une réduction dans l'organisme végétal ; mais le mécanisme chimique de cette réduction est encore un peu obscur.

» Il semble certain que la mise en liberté de l'acide azotique, ou même de l'acide azoteux des azotates, précède la réduction de ceux-ci dans les plantes. L'extrême dilution des solutions salines, qui favorise la dissociation des sels, la présence de grandes quantités d'acide carbonique qui, en vertu de la loi des masses, peut, jusqu'à un certain point, déplacer l'acide azotique des azotates, la décomposition des azotates sous l'influence de la radiation solaire, avec mise en liberté d'oxygène et formation d'azotites facilement décomposables par les acides organiques [1], tous ces faits tendent à montrer que c'est sur les acides libres que porte la réduction.

» On admet, généralement, que cette réduction est opérée par des substances aldéhydiques et cétoniques qui abondent dans les plantes. Comme, suivant les recherches classiques de MM. Berthelot et André, la réduction la plus énergique des azotates a lieu dans les feuilles, il est tout naturel de supposer, comme l'a fait M. A. Gautier, que le rôle principal dans ce phénomène appartient à l'aldéhyde formique qui résulte de la décomposition de l'acide carbonique dans les mêmes feuilles. Nous avons ainsi été amenés à envisager l'action de l'aldéhyde formique sur l'acide azotique.

» Le fait qu'il se forme de l'hydroxylamine, dans la réduction des acides azotique ou azoteux par les acides sulfureux ou hydrosulfureux, indique clairement que le passage de l'azote nitrique à l'azote ammoniacal peut avoir lieu par simple soustraction d'oxygène non suivie d'hydrogénation. En perdant de l'oxygène, l'acide azotique se transforme successivement en acide azoteux $O = Az - OH$ et acide hypoazoteux $O = AzH$, dans lequel, pour satisfaire à l'atomicité de l'azote, l'hydrogène doit déjà être directement lié à l'azote. Par une nouvelle soustraction d'oxygène, il resterait le groupe $= AzH$ qui fixerait immédiatement les éléments de l'eau pour

---

[1] E. Laurent, *Bulletin de l'Académie Royale des Sciences de Belgique*, 3e série, tome XXI, page 337.

donner de l'hydroxylamine. Il me semble que cette interprétation peut seule rendre compte de la formation de l'hydroxylamine dans la réduction de l'acide azotique par les réducteurs non hydrogénants.

» L'action de l'aldéhyde formique sur l'acide azotique doit être analogue à celle de l'acide sulfureux. Mais, au lieu de former un sel, comme dans cette dernière réaction, l'hydroxylamine, se trouvant en présence de l'aldéhyde formique qui se produit sans cesse dans les feuilles, s'y combinerait nécessairement pour donner de la formaldoxime $CH^2 = AzOH$, suivant la réaction connue. Mais les oximes manifestent une grande tendance à se transformer en amides, et la formaldoxime résultant de l'union de l'hydroxylamine et de l'aldéhyde formique pourrait bien se convertir en l'amide correspondante, la formiamide $CHO.AzH^2$. L'hypothèse suivant laquelle *la formaldoxime et la formiamide seraient les premiers termes quartenaires de la réduction des azotates dans les plantes,* semble donc être la conclusion logique tirée des faits connus. M. A. Gautier a interprété ainsi la production de l'acide cyanhydrique ou anhydride de la formiamide.

» Pour vérifier expérimentalement cette hypothèse, j'ai cherché à déterminer quels sont les produits azotés qui se forment dans la réduction de l'acide azotique par l'aldéhyde formique. Lorsqu'on fait agir à 80° ces deux substances l'une sur l'autre, il se produit une vive réaction avec dégagement de CO^2, AzO, Az^2O, Az et d'un gaz à odeur éthérée et brûlant avec une flamme verdâtre (azotite de méthyle). En faisant distiller dans le vide, il passe de l'aldéhyde formique, de l'acide formique, de l'alcool méthylique, et il reste dans la cornue quelques gouttes d'une huile jaunâtre à odeur caramélique « trioxyméthylène polymérisé » $[(CH^2O)^3]^2$ et quelques cristaux très déliquescents (azotate d'ammoniaque). Traité par la potasse caustique, le résidu dégage une faible quantité d'ammoniaque et de méthylamine reconnaissable à son odeur. Avec le trioxyméthylène, on obtient les mêmes produits, sauf l'azotite de méthyle et l'alcool méthylique. J'ai fait plus de cinquante expériences en variant chaque fois les conditions; mais le seul résultat obtenu, c'était une très faible réaction de formaldoxime dans les portions distillées. Il était évident que cette substance se détruisait à mesure qu'elle se formait. Finalement j'ai réussi à obtenir une quantité appréciable de formaldoxime en opérant comme suit : 5^{gr} de trioxyméthylène ont été mis en suspension dans 100^{cc} d'éther et traités pendant vingt-cinq heures à 20° par un courant très lent de gaz nitreux obtenu en décomposant l'azotite de soude solide par l'acide sulfurique concentré. Filtrée et abandonnée à elle-même dans des éprouvettes non bouchées, la solution éthérée a laissé déposer une substance blanche qui adhé-

rait au verre. Le liquide, décanté et neutralisé avec soin, a donné, à froid, les réactions suivantes : avec le chlorure ferrique, coloration rouge; avec le sulfate de cuivre, coloration verte; avec la liqueur Fehling, coloration verte, puis brune et finalement dépôt d'oxyde cuivreux; avec le bichlorure de mercure, précipité jaune se transformant rapidement en calomel; avec l'azotate d'argent, réduction instantanée. Suivant M. R. Scholl ([1]), qui a le premier préparé la formaldoxime, ce sont là les réactions qui caractérisent cette substance. Le dépôt dans les éprouvettes a été lavé par décantation à l'alcool et à l'éther. Chauffé vers 130°, il s'est volatilisé et s'est résolu en un liquide qui a donné les réactions de la formaldoxime. Chauffé brusquement à la flamme du gaz, il s'est volatilisé et s'est décomposé avec une série d'explosions et en répandant l'odeur d'acide cyanhydrique. Ce corps était donc le trioximidométhylène $(CH^2 = AzOH)^3$ de M. Scholl. Il est à la formaldoxime ce que l'aldéhyde formique est au trioxyméthylène.

» Quant à la formiamide, elle ne pouvait évidemment se retrouver comme telle dans le produit de la réaction. J'ai donc cherché à en obtenir quelque dérivé caractéristique et, en premier lieu, le dérivé chloromercurique analogue au même dérivé de l'acétamide préparé par M. André ([2]). Traitée par le bichlorure de mercure, la formiamide a donné un précipité jaunâtre, qui a été lavé à fond. Le précipité lavé contenait de l'azote et se comportait comme un sel mercureux. Séché jusqu'à poids constant, il a perdu la presque totalité de son azote et a donné à l'analyse des nombres correspondant au calomel. Un précipité absolument identique se forme dans l'action de l'aldéhyde formique sur l'acide azotique en présence de chlorure mercurique.

» Lorsqu'on expose au soleil une solution de formiamide additionnée de chlorure de platine, la solution jaune devient verte, ensuite brune, et laisse déposer du platine métallique.

» Le même phénomène s'observe quand on expose au soleil une solution de 25^{cc} d'aldéhyde formique dans 150^{cc} d'eau additionnée de 10^{cc} d'acide azotique et de $0^{gr},5$ de chlorure de platine, mais la solution verte paraît plus stable. Chauffée au bain-marie, elle redevient jaune et laisse déposer du platine, qui provient évidemment de la réduction du dérivé vert. Malheureusement, je n'ai pu isoler ce dérivé.

» Il résulte de ces expériences que la formaldoxime constitue effective-

---

([1]) *Berichte d. d. Chem. Ges.*, p. 573; 1891.
([2]) *Comptes rendus*, t. CXII, p. 115.

ment le premier terme quaternaire de la réduction de l'acide azotique par l'aldéhyde formique. Quant à sa transformation ultérieure en formiamide, mes expériences ne l'ont pas démontrée d'une façon absolue. »

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Dénaturation rationnelle de l'alcool.* Note de M. Georges Jacquemin, présentée par M. Schützenberger.

« La question de l'emploi de l'alcool pour l'éclairage par incandescence agite en ce moment le monde des industriels et des agriculteurs. C'est qu'en effet une telle application sortirait l'industrie de l'alcool de la crise qui la ruine et rendrait toute sécurité à l'Agriculture, qui lui fournit les matières premières indispensables.

» Pour la réalisation de cette grande question, un nouveau procédé de dénaturation plus économique s'impose : il faut que le liquide dénaturant, d'un prix de revient inférieur, soit capable de rendre impossible pour la consommation l'usage de l'alcool, et incapable de nuire aux emplois industriels divers auxquels peut être appliqué l'alcool dénaturé. Il faut que les produits ajoutés pour cette dénaturation ne puissent être enlevés par précipitation à l'aide d'aucun réactif, ni séparés par distillation fractionnée. En d'autres termes, d'un alcool vraiment dénaturé on ne devra pouvoir régénérer de l'alcool pur et exempt de toute odeur par aucun procédé.

» Il résulte de mes expériences, que je crois devoir soumettre à l'Académie, vu l'importance de la question, que l'emploi, pour la dénaturation de l'alcool, des sulfhydrates ou des sulfures de radicaux alcooliques, aldéhydiques, acétoniques ou phénoliques, soit seuls, soit mélangés avec d'autres substances dénaturantes, paraît donner d'excellents résultats.

» Le produit sulfuré que j'ai surtout expérimenté, et dont je recommande particulièrement l'emploi, c'est l'*huile sulfurée indifférente de Zeiss*, qui s'obtient par distillation de dissolutions concentrées de sulfovinate de baryte et de sulfure de baryum. Cette huile (trihydrate de sulfhydrate d'éthyle) n'est précipitée par aucun réactif. Le produit brut, mélangé d'un onzième de mercaptan, bout de 70° à 102° et réalise le caractère essentiel du dénaturant ; il semble bien évident que l'addition de cette substance ne permettra plus à l'alcool de sortir pur par distillation fractionnée.

» Cinq grammes d'huile sulfurée indifférente de Zeiss m'ont paru suffire pour dénaturer un hectolitre d'alcool à 90°. L'odeur est suffisamment infecte pour rendre l'alcool impossible pour la consommation. Elle n'est pas

assez accentuée et désagréable à cette dose pour gêner son emploi comme éclairage dans des lampes à incandescence ménagères. Le prix de revient de cette dénaturation ne dépasserait pas *quinze centimes* par *hectolitre* d'alcool.

» Ce nouveau dénaturant ne diminue en rien le pouvoir éclairant de l'alcool, et les traces impondérables d'acide sulfureux, qui peuvent résulter de la combustion d'un poids infinitésimal (*une goutte* par litre d'alcool) de ce corps sulfuré, ne peuvent nuire absolument en rien à cette application. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur les sondages profonds de Charmoy (Creusot) et de Macholles près Riom (Limagne).* Note de M. **A. Michel Lévy**, présentée par M. Marcel Bertrand.

« Deux sondages profonds, dépassant 1000^m, ont été récemment terminés en France. En raison même de leur profondeur et des terrains intéressants dans lesquels ils se sont arrêtés, il m'a paru utile de déterminer le degré géothermique moyen auquel ils correspondent.

» Le sondage de Charmoy a été entrepris par MM. Schneider et C[ie] qui en ont confié l'exécution à MM. de Hulster frères et qui ont bien voulu m'autoriser à en étudier la température.

» Ouvert à une altitude de 312^m environ, dans les schistes permiens inférieurs de Charmoy (γ_{11} de la Carte géologique au $\frac{1}{80000}$), à quelques mètres d'une faille qui fait buter ces schistes contre les grès rouges permiens supérieurs, ce sondage a traversé 1104^m de Permien inférieur, composé de schistes, de grès et de conglomérats; puis il a pénétré d'environ 65^m dans la granulite massive, éruptive et a été arrêté à une profondeur totale de $1167^m,87$, plusieurs jours avant mes expériences.

» A 1101^m, on a rencontré une source artésienne dont le débit, à l'orifice du sondage, est d'environ 14^{mc} en vingt-quatre heures et dont la température est actuellement, à ce même orifice, de $21°,5$.

» La granulite du fond du sondage est blanche, à gros grain, à muscovite abondante. L'examen microscopique y décèle les minéraux suivants : *biotite* en majeure partie décolorée et transformée en *chlorite* et en *anatase;* cette biotite contient de petits cristaux d'*apatite* et de *zircon*; *albite* nettement caractérisée par ses propriétés optiques, en cristaux maclés suivant les lois de l'albite, de la péricline et de Carlsbad, extraordinairement brisés et corrodés. Ces divers minéraux, automorphes, sont moulés par les minéraux suivants, généralement xénomorphes : *microcline* abondant, passant par des gradations insensibles à des plages dépourvues de macles apparentes; *orthose* craquelé rare; *quartz* à extinctions onduleuses, à bords dentelés, visiblement froissé et dynamométamorphique; *muscovite* à deux axes écartés, généralement groupée avec le mica noir.

» Cette granulite albitique, qui rappelle certaines variétés des bords sud du bassin (Montchanin), est traversée par de petites veinules noirâtres, composées d'une brèche de friction des éléments de la granulite, cimentée par de la séricite, et parfois chargée d'un peu de pyrite de fer.

» Pour déterminer la température au fond de ce sondage, j'ai employé des thermomètres à déversement, du genre de celui de Walferdin, modifiés et agencés d'une façon analogue à ceux qui ont servi aux expériences de M. Dunker dans les sondages du Sperenberg et de Schladebach. J'ai eu soin d'empêcher, autant que possible, la circulation des eaux, et de descendre les géothermomètres dans des outils légers et largement ouverts inférieurement et latéralement. La température constatée a été de 53°,7 et je la crois exacte à 0,2 près.

» Une source très froide, jaillissant à quelques mètres du sondage, m'a donné, le 2 juin 1896 (1), 9°,5. En supposant qu'elle représente la température moyenne du lieu et qu'elle provienne d'une profondeur de 20^m, le degré géothermique moyen du sondage de Charmoy serait de 26^m.

» Il est intéressant de rappeler qu'en 1856 Walferdin (2) a procédé à des expériences analogues sur deux sondages voisins de celui de Charmoy, ouverts et terminés dans le Permien.

» Je résume ici les données acquises pour ces sondages très comparables à celui que je viens d'étudier :

» Le sondage de la Mouillelongue, altitude 321^m, a traversé 321^m de grès rouges, puis 495^m de schistes noirs alternant avec des bancs d'arkose rosée, appartenant au Permien inférieur, dans lequel il s'est arrêté à 816^m de profondeur. Température (moyenne) observée par Walferdin, 38°,4, correspondant, pour les données précédemment adoptées, à un degré géothermique de $27^m,43$.

» Le sondage de Torcy, altitude 310^m, a traversé de 400^m à 500^m de grès rouges et s'est arrêté à 595^m de profondeur, dans les schistes permiens inférieurs. Walferdin n'a pu atteindre qu'une profondeur de 554^m, à cause d'éboulements antérieurs ; la température y était de 27°,2, correspondant à un degré géothermique moyen de $30^m,17$.

» On voit, par le résultat du sondage de la Mouillelongue, que le degré géothermique du sondage de Charmoy n'est pas un fait isolé dans le bassin du Creusot.

---

(1) Température extérieure à l'ombre, 21°,1.
(2) *Comptes rendus*, t. XLIV, 11 mai 1857.

» Le sondage de Macholles, près Riom, a été entrepris par MM. de Clercy, directeur, et Charlon, ingénieur, dans le but de rechercher le pétrole à la base de la formation tertiaire de la Limagne.

» Situé à quelques mètres du point marqué à l'altitude 328 sur la Carte d'État-Major entre le hameau de Macholles et la Maison Pérol, le sondage se trouve en pleine Limagne, à 3^{km} à l'est des derniers contreforts basaltiques de Chateaugay. Il a traversé 4^{m} de terre végétale et d'alluvions, environ 700^{m} de calcaires d'eau douce (étage m_{1-b} de la Carte géologique) alternant avec des marnes schisteuses faisant effervescence; puis environ 300^{m} de grès siliceux et d'arkoses très fines qui ne paraissent pas assimilables aux arkoses inférieures m_{11}. A 1002^{m} de profondeur, le sondage est rentré dans une série alternante de schistes calcifères et de calcaires à silex, parfois un peu pyriteux et ligniteux (1117^{m}). A 1119^{m}, ces schistes se sont mêlés de boues salifères analogues aux dépôts des salses, et le sondage a été arrêté à 1160^{m} dans un mélange de marnes schisteuses et de boues salifères. A 985^{m}, on a constaté des suintements notables d'un pétrole lourd, mêlé de bitume.

» Un accident, survenu aux tiges, empêche de descendre actuellement au-dessous de 1005^{m},66, et le sondage est envasé jusqu'à ce niveau. Le travail au trépan est arrêté depuis plusieurs mois; on essaie de pomper l'eau salée mêlée de quelques litres de pétrole et de bitume, pour vider autant que possible le sondage et diminuer la pression hydrostatique. Le premier jour de nos essais, 377^{m} de tiges ont été remontées non mouillées; les autres étaient enduites de pétrole. Le second jour, après vingt-quatre heures écoulées, 251^{m} de tiges ont été remontées sèches. Le débit est donc très minime et doit atteindre environ 1^{mc} par vingt-quatre heures. Les infiltrations, d'ailleurs peu abondantes, d'un ruisseau voisin, l'établissent à la longue, à quelques mètres au-dessous de l'orifice du sondage.

» Les expériences, faites au moyen des géothermomètres, ont donné des résultats peu satisfaisants parce que le pétrole distille dans la panse et même dans la partie capillaire du thermomètre de Walferdin, une fois ouvert. Nous avons trouvé à 1005^{m},66, le 12 juin 77°,2 et le 13 juin 78°, avec cet appareil. Mais l'enduit de pétrole lourd doit gêner la chute des dernières gouttelettes de mercure et ces chiffres ne pouvaient être considérés que comme des minima. Pour obtenir une détermination plus précise, je me suis décidé à placer un thermomètre de Walferdin dans un tube d'acier hermétiquement fermé au moyen d'un boulon dont la tête laminait une rondelle de plomb. L'opération a parfaitement réussi et, après un séjour d'une heure à 1005^{m},66 de profondeur, l'appareil a été retiré intact. Il a donné une température de 79°,1 d'ailleurs corroborée par la chaleur des tiges en pitch-pin qui remontent extraordinairement chaudes, une heure un quart après avoir quitté cette grande profondeur.

» En supposant pour la température moyenne du lieu les mêmes

données qu'à Charmoy, on trouve un degré géothermique de $14^{m},16$.

» Il est évident que ce degré géothermique, de plus de moitié inférieur à la moyenne, est dû aux dernières manifestations volcaniques, fumerolles carburées, sources thermales, etc., dont la Limagne est encore le théâtre. Ni la proximité des épanchements basaltiques de Chateaugay, ni le voisinage des puys quaternaires (La Nugère est à 12^{km} à l'ouest du sondage) ne nous paraissent devoir être invoqués à ce point de vue; ce sont les éruptions spéciales à la Limagne, basaltes et pépérites, qui semblent être les facteurs dominants de cette élévation des courbes géothermiques. Il n'est pas sans intérêt de rappeler que l'âge de ces éruptions est encore incertain et a été considéré comme pouvant remonter jusqu'à l'Oligocène. »

GÉOGRAPHIE. — *Sur la région de Diego Suarez (Madagascar).* Note de M. R. **Bourgeois**, présentée par M. Bassot.

« Le massif de la montagne d'Ambre forme au point de vue orographique un tout nettement distinct du reste de l'île de Madagascar.

» Cette région est, en effet, séparée de la grande terre par un seuil plat, d'une dizaine de kilomètres de large, légèrement en dos d'âne, dont la zone culminante atteint à peine 400^{m} d'altitude et où la ligne de partage des eaux, entre les versants maritimes est et ouest, est si peu marquée que deux cours d'eau qui se déversent l'un dans l'océan Indien, l'autre dans le canal de Mozambique, communiquent entre eux, à leur origine, au moment de la saison des pluies.

» Cette importante dépression forme à l'est la basse vallée du Rodo (12°38′ latitude), et à l'ouest la vallée de l'Andranotilihina, grand affluent de l'Ankarana et la basse vallée de ce dernier cours d'eau (12°52′ lat.).

» Il est à remarquer que le Rodo et l'Ankarana, rivières de fort débit, prennent chacune leur source bien au sud de la dépression; leurs hautes vallées très étroites, et de direction générale sud-nord viennent aboutir à la région de plaine; là, les cours d'eau se redressent, normalement à leur direction primitive pour s'écouler vers la mer.

» Quant aux nombreux cours d'eau qui descendent du massif d'Ambre, ils se déversent, au nord, à l'est et à l'ouest, dans l'océan Indien; aucune rivière importante n'alimente le Rodo ou l'Ankarana sur leur rive nord; leurs affluents proviennent, presque tous, du massif montagneux du sud qui semble être l'extrémité nord de la grande chaîne dorsale de Madagascar.

» Le massif de la montagne d'Ambre proprement dit se présente, vu de la mer ou de Diego Suarez, sous la forme d'une imposante chaîne, dont la crête se profile en une série de pitons; le plus élevé d'entre eux atteint l'altitude de 1400^{m} environ. Ce massif est, au dire des personnes qui y ont pénétré, constitué par des roches éruptives, laves et basaltes; par contre, les avant-chaînes et les collines, qui, au nord, à l'est et à l'ouest, forment, soit les nombreux promontoires qui s'avancent dans l'océan Indien, soit la chaîne côtière de l'est (altitude maximum 500^{m}), sont exclusivement composées par les terrains secondaires de la série jurassique et de la série crétacée. Les strates sont partout horizontales et n'ont été remaniées par aucun soulèvement. Les ammonites et les bélemnites abondent dans certaines couches (1).

» La masse éruptive de la montagne d'Ambre est ainsi entourée sur ses trois faces, nord, est et ouest, d'une ceinture de terrains sédimentaires; son versant sud, au contraire, particulièrement intéressant, est bordé par une ligne de cratères, analogue à la chaîne des puys d'Auvergne; l'axe de cette chaîne volcanique est parallèle à celui de la grande dépression, dont les volcans forment la lisière nord. Ces cratères ont donné autrefois émission à des coulées de laves, coulées actuellement semblables aux *cheyres* du Plateau central de la France; ces laves forment, en outre, par places, des amoncellements de blocs; ailleurs, elles ont été brisées, arrachées et entraînées par les eaux et se trouvent à fleur de sol en fragments plus ou moins volumineux.

» L'ensemble de ces faits paraît indiquer que le massif d'Ambre, soulèvement volcanique ancien, a été primitivement une île séparée de Madagascar par un détroit vraisemblablement peu profond. Ce massif isolé a été rattaché, plus tard, à la grande terre par les sédiments de la mer secondaire et par les débris charriés par les eaux; le détroit s'est peu à peu comblé et transformé en isthme.

» Le Rodo et l'Ankarana débouchaient primitivement dans le détroit; leurs basses vallées sont devenues plus tard les canaux de déversement de l'isthme nouvellement formé.

» Les montagnes qui se dressent au sud de la dépression Rodo-Ankarana affectent dans leur ensemble la forme d'une patte d'oie s'épa-

---

(1) Les échantillons minéralogiques et paléontologiques ont été envoyés à M. le Dr Bleicher, professeur d'Histoire naturelle à l'École de Pharmacie militaire de Nancy, qui doit les déterminer.

nouissant vers le nord. Les vallées y sont étroites et profondes; la forme arrondie des sommets paraît indiquer une formation granitique. Les altitudes vont rapidement en croissant; les premiers contreforts atteignent la cote 400; le pic qui domine les sources du Rodo (lat. = 13°10′) est à l'altitude de 730^{m} environ.

» La dépression Rodo-Ankarana communique, dans sa partie est, avec la baie de Diego, par une large trouée allant du sud au nord, comprise entre la montagne d'Ambre proprement dite et la chaîne calcaire parallèle à la côte est. Cette trouée est due au travail des eaux qui ont fortement érodé, dans la région est, les formations sédimentaires et ont notamment détaché, du nord de la chaîne côtière, trois pitons isolés remarquables : le pic d'Ambohimarina, le mont Carré et le mont Raynaud.

» Il n'existe pas sur la côte ouest de trouée d'érosion analogue; les nombreuses ramifications de l'avant-chaîne de la montagne d'Ambre se prolongent jusqu'à la mer et sont séparées par des vallées perpendiculaires à la direction de la côte. »

ZOOLOGIE. — *Sur les rapports qui existent entre le premier sillon de segmentation et l'axe embryonnaire chez les Amphibiens et les Téléostéens.* Note de M. E. BATAILLON.

« Un œuf de Poisson particulièrement favorable à l'observation sur le vivant, c'est l'œuf de Vairon. La concentration du germe au pôle supérieur, après la fécondation, entraîne généralement un mouvement de bascule qui s'observe très bien au bout d'une heure ou une heure et demie. L'ensemble figure une gourde inclinée, dont le renflement supérieur qui correspond au germe est latéro-dorsal ou nettement latéral. *Le premier sillon est toujours vertical.* Or les œufs à germe latéral repérés soigneusement donnent tous une ébauche embryonnaire horizontale. Mais il n'est pas rare que la première segmentation corresponde à un point antérieur à l'extérmité céphalique. *On ne peut donc pas dire que le premier sillon coupe l'axe embryonnaire en une moitié antérieure et une moitié postérieure : il est seulement perpendiculaire au plan horizontal passant par cet axe.* Des observations concordantes ont été faites sur la Vaudoise, la Rousse, la Perche.

» L'œuf d'Amphibiens a donné lieu à de nombreuses discussions. A la lumière des lois d'Hertwig, j'ai entrepris sur les deux genres Rana et Bufo des expériences nombreuses où l'on verra prochainement une confirmation

presque complète des résultats de Pflüger. Contrairement à l'opinion de Rauber et conformément à celle de Pflüger, Born, Roux, *le premier sillon de segmentation est dirigé suivant l'axe de l'embryon* : c'est l'inverse de ce que nous avons vu pour l'œuf de Poisson.

» Pour l'intelligence des faits, l'expérimentation est précieuse, et les observations doivent dépasser la première division. Pflüger avait déjà remarqué que, sur les œufs comprimés latéralement entre deux lames, le premier sillon est, comme toujours, vertical et perpendiculaire aux lames, mais que le deuxième, au lieu d'être vertical et en croix avec le premier, apparaît horizontalement. C'est le troisième qui coupera le premier suivant la direction de la pesanteur (notons que le déplacement est fatal et rigoureusement conforme aux lois d'Hertwig).

» Ainsi, l'ordre d'apparition des sillons n°s 2 et 3 se trouve interverti. Or un fait important, qui a échappé à Pflüger, c'est le suivant : *Tous les œufs pressés suffisamment entre deux lames pour avoir le deuxième sillon horizontal donnent, si on les décomprime pour les laisser évoluer, un embryon perpendiculaire au premier plan de division.*

» Born et Roux, observant accidentellement cette orientation anormale à la fin du frai, supposent que le deuxième sillon serait apparu avant le premier. Sans vouloir discuter cette idée, je signale une relation constante entre le déplacement du deuxième sillon dans les cas de compression et la position de l'axe; et j'ai quelque raison pour penser que cette modification est l'origine de la perturbation définitive.

» Une expérience très simple montrera qu'il en est bien ainsi, que l'ordre d'apparition des deux sillons verticaux n'est pas changé; que, au contraire, du rang occupé par le premier sillon horizontal dépend l'orientation de l'axe suivant les deux perpendiculaires. Il suffira de décomprimer les œufs aussitôt après la première segmentation, pour avoir les autres normales, et l'embryon dirigé normalement. Ces résultats présentent un double intérêt : ils vérifient rigoureusement la loi d'Hertwig; ils montrent une relation déterminée entre la marche de la division et le futur axe embryonnaire.

» Comment comprendre cette relation? Autant qu'on peut les observer les segmentations se succèdent suivant un ordre régulier : *Chaque sillon coupe les précédents d'ordre pair, s'il est lui-même impair, et inversement.* La règle s'appliquera aussi bien aux Amphibiens qu'aux Poissons.

» Voici ce qui arrive pour l'œuf de Poisson. Que le blastoderme soit dès le début allongé perpendiculairement à la première cloison, qu'il repro-

duise à la deuxième division des déplacements comme ceux qui s'observent pour les œufs elliptiques, dans tous les cas, le germe accuse bientôt un grand axe, parce que les segmentations qui se succèdent, suivant le principe énoncé plus haut, se trouvent toujours en avance et en prédominance dans cette direction. De là la forme rectangulaire du blastoderme au stade à 8 éléments, disposés en deux séries, forme encore très nette quand les sillons de cinquième ordre dessinent le stade 32. La migration des éléments à la surface du vitellus, sur laquelle j'aurai à revenir, laisse persister cette prédominance suivant un *axe* que j'appellerai *primitif*, parce qu'il est marqué dès le premier cloisonnement; et l'embryon reste dirigé suivant cet axe.

» Chez l'œuf d'Amphibien, dans les conditions normales, le troisième sillon horizontal trouble le plan qui vient d'être esquissé, et l'*axe primitif* ne peut correspondre à celui de l'embryon. La figure classique de la division, avec ses sillons méridiens coupés par des cercles horizontaux, est beaucoup trop schématique. Des déplacements peuvent se produire dès le stade 4 ou le stade 8. On les constate tôt ou tard, et l'arrangement le plus fréquent au stade 16 est le suivant. Les sillons du quatrième ordre perpendiculaires au troisième viennent couper le premier à une certaine distance de part et d'autre du sillon n° 2. Dès ce moment, le *blastoderme a un axe dessiné suivant le premier plan de segmentation*. Rien d'étonnant à ce que la segmentation en prédominance dans cette direction détermine l'axe embryonnaire.

» Pour l'œuf comprimé entre deux lames verticales et affectant la forme d'un ellipsoïde de révolution très aplati, ce sera l'inverse. Le deuxième sillon étant horizontal et le troisième vertical, ce dernier sera coupé par le quatrième conformément à la loi d'Hertwig, de façon à déterminer un axe perpendiculaire au premier sillon. Ainsi, dans les deux cas observés, les deux directions qu'affecte l'embryon par rapport au premier plan de segmentation relèvent de lois inéluctables.

» L'étude comparée et surtout l'expérimentation sur les œufs d'Amphibiens rendent donc facile l'interprétation de résultats exacts et en apparence contradictoires.

» Pflüger, Born, Roux, soutiennent avec raison que le premier sillon de l'œuf d'Amphibien est dirigé suivant l'axe longitudinal de l'embryon, et Fusari, qui admet pour *Cristiceps argentatus* une orientation inverse, a tort d'étendre ses conclusions à la Grenouille, en adoptant l'opinion erronée de Rauber. La même loi s'applique dans tous les cas, et cette loi, dont les

termes demanderont à être précisés pour divers cas particuliers, peut être provisoirement formulée de la manière suivante :

» *Chez les œufs sphériques à segmentation totale qui ont les deux premiers sillons verticaux et le troisième horizontal, le premier plan de division passe par le plan de symétrie du futur embryon.*

» *Chez les œufs à segmentation partielle et discoïdale qui n'ont pas le troisième sillon perpendiculaire aux deux premiers, le premier plan de division est perpendiculaire au plan de symétrie des futurs embryons.* »

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Tuberculose expérimentale atténuée par la radiation Röntgen.* — Note de MM. L. LORTET et GENOUD, présentée par M. A. Chauveau.

« Toutes les personnes qui s'occupent de Microbiologie connaissent les remarquables recherches de M. Arloing d'une part, de M. Duclaux d'autre part, sur l'influence atténuante et destructive de la végétabilité qu'exerce, à l'égard de certaines bactéries, une exposition plus ou moins prolongée à l'influence de la radiation solaire.

» Il était donc permis de croire que les rayons Röntgen, qui impressionnent si énergiquement la plaque photographique, ne resteraient point inactifs s'ils étaient mis en présence de bactéries pathogènes. Mais l'expérimentation ne pouvait se faire que sur des animaux vivants, car nous avions constaté la résistance considérable que les tubes à cultures, même très minces, opposent à la pénétration des rayons X.

» L'expérience suivante montre que nous ne nous étions pas trompés :

» Le 23 avril 1896, huit cobayes de taille moyenne et à peu près du même âge sont inoculés au pli inguinal droit, après les précautions d'usage d'une antisepsie rigoureuse, avec du bouillon dans lequel on a trituré une rate d'un cobaye manifestement tuberculeux.

» Le 25 avril, trois cobayes pris au hasard dans ce lot d'animaux inoculés sont attachés sur une planchette, les jambes écartées, couchés sur le dos, et présentant au tube radiant la région inguinale injectée.

» La même opération est répétée chaque jour, pendant une heure au moins, depuis le 25 avril jusqu'au 18 juin.

» Le 9 juin, les cinq cobayes témoins présentent au membre inoculé des abcès ganglionnaires qui se sont ouverts spontanément et qui laissent écouler une suppuration blanchâtre. Les ganglions inguinaux du côté malade sont mous, empâtés au milieu des tissus circonvoisins.

» Les trois animaux traités n'ont point d'abcès et leurs ganglions inguinaux sont durs, régulièrement circonscrits.

» Le 18 juin, les cinq témoins suppurent abondamment au pli de l'aine ou à la cuisse. Ils ont fortement maigri.

» Les trois cobayes en traitement sont au contraire en très bon état. Ils ont augmenté de poids; leurs ganglions inguinaux, de petit volume, se ratatinent de jour en jour, sont parfaitement limités et ne présentent aucune tendance à la suppuration.

» L'autopsie seule pourra nous montrer ce qu'est devenue la tuberculose chez ces derniers animaux. Nous n'avons évidemment pas la prétention de croire que nous en ayons fait disparaître toutes les propriétés nocives.

» Mais en attendant les résultats donnés par l'examen nécropsique, nous croyons avoir le droit de dire que la radiation Röntgen a modifié le développement aigu de la tuberculose et en a transformé heureusement les allures chez les cobayes mis en expérience.

» Ce résultat, quelque incomplet qu'il soit, peut cependant, pensons-nous, autoriser à soumettre à l'influence des rayons Röntgen des tuberculoses superficielles et limitées à la plèvre, ainsi que les ganglions tuberculeux du mésentère.

» L'expérimentation nous a en effet prouvé qu'avec une instrumentation convenable et des piles assez puissantes, les parois thoraciques ainsi que les poumons sont traversés avec la plus grande facilité par les rayons X. Ceux-ci passent aussi très rapidement à travers les masses intestinales même remplies par les matières alimentaires.

» Il serait donc logique et facile d'essayer sur ces régions tuberculisées, chez des enfants surtout, l'influence heureuse que nous avons constatée sur les cobayes tuberculisés expérimentalement. »

M. E. Vial adresse une Note ayant pour titre : « Observation sur le nombre π ».

A 4 heures et demie, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures trois quarts. M. B.